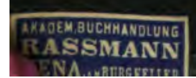

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868


AKADEM. BUCHHANDLUNG
RASSMANN



f 20

Hermann O. L. Fischer.

LEHRBUCH

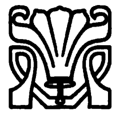
DER

MIKROCHEMIE.

VON

FRIEDRICH EMICH,
O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER TECHN. HOCHSCHULE GRAZ.

MIT 30 TEXTABBILDUNGEN.



WIESBADEN.
VERLAG VON J. F. BERGMANN.
1911.

Druck der Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.

Vorwort.

Wenn auch die mikrochemische Literatur gegenwärtig noch nicht als sehr umfangreich bezeichnet werden kann, so wird doch schon vielleicht mancher Chemiker bei der schier verwirrenden Fülle seiner Gesamtliteratur den Wunsch nach einer Zusammenstellung empfunden haben, welche aus der Menge des auf mikrochemischem Gebiete Bekannten dasjenige heraushebt, was von allgemeinerem Interesse ist. Diesem Wunsch soll das vorliegende kleine Werk entsprechen. Es wendet sich zunächst an alle, die an der von K. Haushofer und Heinrich Behrens inaugurierten Arbeitsweise Interesse haben und sich mit ihr beschäftigen wollen, ohne gerade eingehendere Studien in dieser Richtung anzustreben. Weiter darf aber vielleicht noch bemerkt werden, dass die Mikrochemie seit Behrens mehrfachen Ausbau erfahren hat. Die Arbeiten von P. D. C. Kley und von N. Schoorl sind bisher noch in keinem Lehrbuch berücksichtigt worden und auch die quantitative Richtung scheint mir heute schon für eine zusammenfassende Darstellung reif zu sein.

Wenn das Büchlein über alle diese Dinge einen Überblick geben sollte, dann musste im einzelnen freilich strenge Auswahl getroffen werden. So habe ich beispielsweise die Molekulargewichtsbestimmung nach G. Barger und die Gasanalyse nach A. Krogh nur vorübergehend erwähnt und auf die Berücksichtigung der seltenen Elemente u. v. a. ganz verzichtet; auch bei den wichtigen Elementen sind nur einzelne, natürlich möglichst charakteristische Reaktionen herausgegriffen worden. Auf die krystallinisch-flüssigen Substanzen wurde gleichfalls nicht näher eingegangen. Vielleicht handelt es sich bei diesem letzteren Gebiet heute doch noch mehr um einen Teil der Mikrophysik als um einen der Mikrochemie. Die bekannten Untersuchungen von D. Vorländer haben uns ja wohl schon Beziehungen zwischen der Konstitution und der Fähigkeit, krystallinisch-flüssige Phasen zu bilden, geoffenbart und wir können hoffen, dass man Konstitutionsfragen einmal in solcher Art auf

mikrochemischem Wege besonders einfach und bequem lösen wird; auch das hervorragende optische Drehungsvermögen, welches der genannte Forscher in einzelnen Fällen (Berl. Ber. **41**, 2033) beobachtet hat, wird zur Charakteristik herangezogen werden müssen, aber zu einer ausführlichen Behandlung in einem kurzen Lehrbuch ist das Gebiet vielleicht doch noch nicht erschöpfend genug durchgearbeitet. Ähnliches dürfte wohl auch für die schönen Methoden von J. Traube gelten. Wer sich mit diesen Richtungen beschäftigen will, wird nach wie vor auf die Originalarbeiten zurückgreifen müssen. Es ist dies ja überhaupt eine Sache, die man dem Lernenden nicht warm genug ans Herz legen kann.

Die Behandlung botanisch-mikrochemischer Gebiete steht mir nicht zu. Wenn ich mir in dieser Hinsicht doch hier und da einen Hinweis erlaubt habe, so hat dies nur den Zweck, den Chemiker auf die vielseitige Anwendung der mikrochemischen Reaktionen in der gedachten Richtung aufmerksam zu machen.

Im allgemeinen habe ich keine ausführlichen Begründungen dafür gegeben, warum man einen Versuch gerade so macht, wie er beschrieben wird. Das Büchlein ist ja zunächst nicht für den Anfänger geschrieben und der Vorgeschrittene wird sie bei einigem Nachdenken oder Nachlesen leicht selbst finden. Das wird ihm mehr nützen, als wenn er sie allzu bequem im Lehrbuch findet. Es möge dies als Entschuldigung dafür gelten, dass der Rezeptton so sehr vorwaltet. Trotzdem möchte ich natürlich vor allem wünschen, dass das Werkchen dem Leser die Wege zu weiterer Arbeit ebnete. Wer sich mit mikrochemischen Versuchen beschäftigt, wird gar bald die Überzeugung gewinnen, dass nicht nur die Behrenssche Methode der Krystallfällung eine weitgehende Materialersparnis gestattet, sondern auch die gebräuchliche Arbeitsweise. Er wird weiters die Überzeugung gewinnen, dass es in diesen Richtungen noch sehr viel zu tun gibt und dass das Material sozusagen offen am Wege liegt. Und ich meine, dass eine solche Tendenz gerade in unserer Zeit Beachtung verdient, in welcher alles nach möglichster Ökonomie und Ausnützung strebt. Auch aus anderen Gründen möchte ich an dieser Stelle den Wunsch wiederholen[1]), dass die mikrochemischen Methoden in Hinkunft mehr

[1]) Vgl. den Vortrag über mikrochemische Analyse, gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Königsberg i. Pr. 1910. Naturwissenschaftliche Rundschau, 1910, S. 585.

Berücksichtigung als bisher in den Unterrichtslaboratorien finden sollten. Denn es ist meine feste Überzeugung, dass der Lehrer für die in dieser Richtung aufgewendete Mühe reichlich entschädigt werden würde. Das Arbeiten mit kleinen Mengen schärft die Fähigkeiten von Hand und Auge in hervorragender Weise und die mikrochemischen Reaktionen führen den Praktikanten in eine Welt neuer und schöner Erscheinungen ein.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, einer Reihe von Persönlichkeiten für die Förderung zu danken, welche sie mir zuteil werden liessen. So Sr. Exzellenz Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Emil Fischer (Berlin) für Mitteilungen über Mikropolarisation, den Herren Professoren Geh. Hofrat Dr. O. Lehmann (Karlsruhe) und Dr. N. Schoorl (Utrecht) für die Erlaubnis zur Benutzung ihrer Publikationen und Herrn Prof. Schoorl überdies für wertvolle Privatmitteilungen, endlich namentlich auch meinem Freunde Herrn Prof. Dr. R. Scharizer (Graz) für kritische Durchsicht des Kapitels über die optischen Eigenschaften.

An manchen Stellen des Büchleins wird man vielleicht eine eingehendere Benutzung der H. Behrensschen Anleitungen vermissen. Dazu müsste ich bemerken, dass sie mir von zuständiger Seite nicht gestattet worden ist. Ich war deshalb fast durchwegs genötigt, die Behrensschen Angaben einer Nachprüfung zu unterziehen, soweit sie für das Werkchen in Betracht kamen und soweit mir nicht schon frühere Erfahrungen zur Verfügung standen, und von jenen Angaben nur dasjenige auszuwählen, was ich auf Grund eigener Beobachtung empfehlen kann. Weil sich natürlich trotzdem da oder dort ein Versehen eingeschlichen haben könnte, richte ich schliesslich an die Fachgenossen die herzliche Bitte, mich auf etwaige Mängel freundlichst aufmerksam machen zu wollen. Insbesondere wäre ich für Ratschläge darüber dankbar, ob sich die angegebenen Vorschriften auch in fremder Hand bewährt haben oder ob sie vielleicht da und dort einer Ergänzung bedürfen.

Für wertvolle Hilfe bei der Erledigung der Korrekturen bin ich Herrn Dr. Fritz Pilch zu Dank verpflichtet.

Graz, im Juni 1911.

F. E.



Inhalts-Verzeichnis.

2. Organischer Teil.

Einleitung.

Die Mikrochemie beschäftigt sich mit dem Studium chemischer Erscheinungen bei Anwendung kleiner Stoffmengen. Ihr Bestreben entspringt zweierlei Tendenzen. Zunächst einem rein praktischen Zwecke; denn die Fälle sind ja nicht selten, in welchen von bestimmten Substanzen nur sehr kleine Mengen zur Verfügung stehen. Des weiteren gelangt hier aber auch das Prinzip der Ökonomie zum Ausdruck, dem ja bekanntlich in allem, was wir schaffen, die grösste Bedeutung zukommt.

Die kleinste Stoffmenge, mit welcher eine bestimmte Erscheinung eben noch zur Wahrnehmung gebracht werden kann, muss subjektiv und objektiv Interesse beanspruchen: subjektiv, weil sie mir Aufschluss über die Leistungsfähigkeit meiner Sinne gibt, und objektiv, weil sie zur Kennzeichnung der Erscheinung beiträgt. Im allgemeinen arbeitet der Chemiker bekanntlich aus Gründen der Sicherheit und Bequemlichkeit mit Mengen, die von dieser Grenze sehr weit entfernt sind; er gelangt in das Gebiet der Mikrochemie, wenn er unter Anwendung passender Hilfsmittel die Stoffmengen soweit als möglich verkleinert. Das Mikroskop, welches durch Andreas Sigismund Marggraf in den Dienst der Chemie eingeführt wurde, bildet hierbei nur einen von den möglichen Behelfen, der Natur der Sache nach allerdings den am oftesten benutzten und wohl auch denjenigen, welcher uns die Beobachtung der einschlägigen Vorgänge zuerst vermittelt hat.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass die Mikrochemie unser ganzes Erscheinungsgebiet umfasst; das ihr Eigentümliche sind lediglich die Methoden, und zwar kann es sich sowohl um

die qualitative wie um die quantitative Seite der Prozesse handeln. Im allgemeinen wird die erstere um so mehr hervortreten, je mehr wir uns der Grenze der Wahrnehmbarkeit nähern; denn jede Messung erfordert ja die wiederholte Beobachtung der sogenannten Einheit. — Ausser diesem, dem exakt messenden Weg, ist allerdings in der Chemie noch ein anderer möglich: indem wir nämlich bei bekannten Substanzen zunächst von bekannten Mengen ausgehen und diese nach und nach teilen, bis das betreffende Phänomen eben noch beobachtet werden kann, gelangen wir mittels vergleichender Versuche auch in jenen Fällen zu Vorstellungen über die Mengen, in welchen wir von ihnen zunächst nichts wissen.

Man kann mittelst dieser Methode Schätzungen vornehmen, welche, wie Dennstedt kürzlich[1]) berichtet hat, eine Genauigkeit von 1—2% erreichen.

Eine qualitative Reaktion ist im allgemeinen um so besser, mit je kleineren Stoffmengen sie gelingt. Dass das Mikroskop ein geeignetes Hilfsmittel ist, in dieser Hinsicht Vollkommeneres zu erreichen, erhellt wohl ohne weiteres. N. Schoorl[2]) gibt z. B. an, dass man in der Proberöhre nur etwa 0,01 mg Eisen als Berlinerblau wahrnehmen könne, unter dem Mikroskop aber 0,000002 mg. So kann also eine und dieselbe Reaktion je nach der Arbeitsweise von verschiedener Empfindlichkeit sein. Wir halten es in unserem Falle für angebracht, die Empfindlichkeit stets in der eben mitgeteilten Weise anzugeben, d. h. die kleinste Substanzmenge aufzuführen, mit der die Reaktion eben noch sicher gelingt. Hierbei wird der Bequemlichkeit halber das „Mikrogramm" (= Millionstelgramm = μg) als passende Einheit gewählt. Für makrochemische Zwecke kann natürlich eine andere Ausdrucksweise passender sein[3]).

Man kann eine „theoretische" und eine „praktische" Empfindlichkeit unterscheiden. Die erstere wird mit der kleinsten Stoffmenge zusammenhängen, an welcher die für den betreffenden Fall charakteristischen Kennzeichen wahrnehmbar sind, und sie stellt zugleich die äusserste erreichbare Empfindlichkeitsgrenze

[1]) Berl. Ber. **1911**, S. 5, Zusammenfassender Vortrag über forensische Chemie.

[2]) Z. anal. Chemie **46**, 659.

[3]) Vergl. W. Böttger, Festschrift Wallach (Göttingen 1909) S. 282.

(Reizschwelle) dar; die letztere hängt von der Stoffmenge ab, mit welcher das Experiment tatsächlich noch durchgeführt werden kann. Wenn ich z. B. von einer mit Wasserstoff gefüllten Geissler-Röhre soviel abblende, dass die Linie H_α im Spektroskop gerade noch als winziges Sternchen sichtbar bleibt, so entspricht die wirksame Wasserstoffmenge der „theoretischen" Empfindlichkeit; sie wird von der Grössenordnung eines Billionstel Milligramms gefunden[1]). Die praktische Empfindlichkeit ist hingegen durch die kleinste Gasmenge gegeben, welche zur Füllung der ganzen, möglichst klein dimensionierten Spektralröhre erforderlich erscheint. Mit Wasserstoff hat man Versuche letzterer Art vielleicht noch nicht gemacht, wohl aber wissen wir aus den Arbeiten von Soddy[2]), dass etwa 10^{-10} g Helium zum spektroskopischen Nachweis erforderlich sind.

Ebenso werden wir bei mikrochemischen Krystall-Fällungen stets eine grosse Zahl von Individuen erhalten, von denen doch in der Regel ein einziges ausreichen müsste, um die Gegenwart des fraglichen Stoffes darzutun. Wir erkennen, dass die theoretische und die praktische Empfindlichkeit meist um einige Zehnerpotenzen auseinander liegen werden.

Um die Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion festzustellen, ist es durchaus erforderlich, dass der betreffende Versuch genügend oft wiederholt werde. In dieser Hinsicht sind die folgenden Beobachtungen lehrreich, welche einer ausführlichen Untersuchung von O. Richter über das Magnesium[3]) entnommen werden. Als dieser Forscher z. B. 40 mm^3 einer 0,05%igen Magnesiumlösung mit derselben Menge einer ebenso konzentrierten Phosphorsalzlösung zur Reaktion brachte, gelang der Versuch bei 40maliger Wiederholung stets. Wurden 10mal verdünntere Lösungen genommen, so war das Resultat nur in 24 Fällen ein günstiges; mit einer 0,001%igen Lösung wurden nur 6mal die charakteristischen Krystalle gewonnen, und bei nochmaliger Verdünnung aufs Doppelte versagte die Reaktion völlig.

---

[1]) Wiener Akademie-Berichte, math.-naturw. Cl. 109, II a, Mai 1900.

[2]) Fortschr. d. Chemie, Physik usw. 1, 11.

[3]) Untersuchungen über das Magnesium in seinen Beziehungen zur Pflanze, Wiener Akademie-Berichte, math.-naturw. Cl. 111, 1, April 1902.

Zur Erleichterung der Übersicht kann man eine allgemeine und eine spezielle Mikrochemie unterscheiden. Die erstere wird sich mit den Methoden zu beschäftigen haben, welche dazu dienen, um die Stoffsysteme zu vergleichen, die uns bei chemischen Prozessen interessieren: das System vor der Reaktion und das System nach derselben. Man kann in dieser Beziehung feststellen, dass sich sehr viele der für den Chemiker wichtigen Eigenschaften der Materie an sehr kleinen Stoffmengen wahrnehmen lassen. Der speziellen Mikrochemie wird die Anwendung dieser Methoden auf die einzelnen Stoffe vorbehalten bleiben[1]).

Eine Abgrenzung gegen die verwandten Gebiete ist hier ebensowenig exakt möglich wie anderswo und man ist zu willkürlicher Festlegung der Grenzen gezwungen. Im allgemeinen haben wir uns im vorliegenden Werkchen auf die Besprechung solcher Eigenschaften und Methoden beschränkt, welche für die Erkennung und Bestimmung der Stoffe von Nutzen sein können; doch ist auch in dieser Beziehung weitere Auswahl getroffen worden. So sind die spektroskopischen Methoden nur ab und zu gestreift und die kolorimetrischen gar nicht berücksichtigt worden. Auch die Chemie des Radiums, die der katalytischen Erscheinungen und die Metallographie werden unberührt gelassen; über diese Gebiete, welche ja auch Teile der Mikroforschung bilden, schlage man in der Spezialliteratur nach.

Anmerkung: 1. Die Einrichtung des Mikroskops und seiner wichtigsten Nebenapparate wird im grossen und ganzen als bekannt vorausgesetzt. Wer sich über diesen Gegenstand näher orientieren will, findet ebenfalls in vielen Spezialwerken die erforderliche Anleitung. Es sei z. B. verwiesen auf: Rinne, Mikroskop, Hannover 1900, Zimmermann, Mikroskop, Leipzig und Wien 1895 und auf Dippel, Mikroskop, 2 Bde., Braunschweig 1896. Einige weitere Werke findet man im Text genannt.

2. Was die Auswahl der Instrumente betrifft, ist etwa folgendes zu bemerken:

a) Man wende sich an eine renommierte Firma und wähle auch bei geringen Mitteln ein Stativ, das (event. nachträglich) die Anbringung der Nicolschen Prismen und des Gipsplättchens gestattet und das einen mit Skala versehenen, drehbaren Objekttisch besitzt. Irisblende ist wünschenswert, aber nicht unbedingt erforderlich, da man sich mit auswechselbaren Blenden behelfen kann. Ein (event. einfacher) Kondensor ist kaum zu entbehren. Wenn

---

[1]) Eine Zusammenstellung der etwa bis zum Jahre 1909 erschienenen mikrochemischen Literatur findet man in meinem Vortrage Berl. Ber. 43, S. 10.

möglich, wähle man ein Stativ, welches auch für Mikrophotographie und Projektion verwendet werden kann. An Nebenapparaten ist insbesondere noch ein Okularmikrometerplättchen erforderlich.

b) Die am meisten gebrauchte Vergrösserung ist die 50—100 fache; ausserdem wird man hie und da noch eine 200- und eine 3—400 fache benötigen. Dabei sind schwächere Objektive, d. h. solche mit grösserem Objektivabstand ausreichend und für unsere Zwecke im allgemeinen vorzuziehen. Man wird also nötigenfalls mit zwei Okularen und mit zwei Objektiven auskommen. Von den ersteren soll eines mit Fadenkreuz, eines mit (herausnehmbarem) Mikrometerplättchen ausgerüstet sein.

c) Eine gute, z. B. Brückesche Lupe (Vergr. 5—10 fach) in einfachem Stativ ist gleichfalls sehr nützlich. Reichen die Mittel, so wird man ein sog. Präparierstativ oder ein binokulares Mikroskop (Vergr. 20—50 fach) vorziehen.

d) Im mikrochemischen Praktikum soll jeder Studierende über ein einfaches Mikroskop für die oben genannten Vergrösserungen verfügen, während Polarisationsmikroskop und Präparierlupe einer Gruppe von Praktikanten zugewiesen sein können.

Erstes Buch.

Allgemeine Mikrochemie.

---

1. Teil.

Die Eigenschaften der Körper.

I. Gestalt und Grösse.

A. Längenmessung[1]).

Wenn die reelle Grösse eines mikroskopischen Objekts bestimmt werden soll, so benutzt man ein sogenanntes „Mikrometer“. Es gibt Okular-, Objektiv- und Objekt-Mikrometer. Am häufigsten und für unsere Zwecke ausreichend ist das erstgenannte in Verbindung mit dem zweitgenannten. Das Okularmikrometer ist ein rundes Glasplättchen, das in seiner Mitte eine eingeritzte Teilung besitzt, meist 5 mm in Zehntelmillimeter geteilt. Es kann zwischen Augen- und Kollektivlinse eingelegt werden. In der Regel ist bei den Okularmikrometern die erstere verschiebbar eingerichtet, damit ihre Stellung der Sehweite des Beobachters angepasst werden kann. Man lege es mit der Teilung nach unten ein. Der Wert eines Teilstrichs wird meist von den Firmen angegeben; will man ihn selbst feststellen, so legt man ein Objektivmikrometer (Objektträger mit eingeritzter Skala) auf den Objekttisch und beurteilt, wie die beiden Skalen miteinander übereinstimmen. Da das Objektivmikrometer eine Teilung von genau be-

---

[1]) Teilweise nach **Ehrlich, Krause, Mosse, Rosin, Weigert**, Mikroskop. Technik, Wien und Berlin 1903, S. 831, 832.

kannten Werten erhält, z. B. ein Millimeter in 20 oder 100 Teile geteilt, so ergibt sich durch den unmittelbaren Augenschein, welcher Wert einem Intervall des Okularmikrometers zukommt. Man legt sich für die in Betracht kommenden Objektive und Tubuslängen eine kleine Tabelle an.

Die Vergrösserungszahlen der einzelnen Systeme braucht man kaum selbst festzustellen, da sie von den Firmen angegeben werden.

Die Anwendungsmöglichkeit für derartige Messungen ergibt sich aus folgenden Beispielen.

1. Bestimmung der Dimensionen von Krystallen: Bariumsulfat und Strontiumsulfat bilden ähnliche Formen, sie unterscheiden sich aber, unter üblichen Bedingungen dargestellt, dadurch, dass die Krystalle des ersteren nach H. Behrens 5—12 μ[1]) messen, während die des letzteren etwa viermal so gross sind. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen den Chlorplatinaten von Kalium, Rubidium, Caesium und Thallium und vielen anderen isomorphen Verbindungen von verschiedener Löslichkeit: stets bildet in einer solchen Reihe die schwerer lösliche Substanz die kleineren Krystalle. Im allgemeinen ist bei der Benutzung derartiger Anhaltspunkte grosse Vorsicht am Platz.

2. Bestimmung des Gewichtes kleiner Metallkügelchen (Gold, Silber, Legierung der beiden) nach V. Goldschmidt[2]). Kennt man den Durchmesser und das spezifische Gewicht eines Metallkügelchens, so kann sein absolutes Gewicht berechnet werden. Auf diese Art lassen sich Gewichtsanalysen durch Messungen ergänzen, wenn die Kügelchen wegen ihrer Kleinheit nicht mehr wägbar sind oder wenn aus anderen Gründen die Messung der Wägung vorgezogen wird. Auf demselben Prinzip beruht die Quecksilberbestimmung nach Raaschou[3]). Das Nähere muss im Original nachgelesen werden.

3. Gasanalyse nach A. Krogh[4]). Das zu untersuchende Gasbläschen wird gemessen, hierauf mit dem Absorptionsmittel behandelt und endlich nochmals gemessen. Die Messung geschieht abweichend vom oben angegebenen Verfahren, indem man die Gasblase mittels einer Camera lucida auf einen Schirm projiziert,

---

[1]) **Behrens Anleitung S. 62 und 65. 1 μ = 1 Mikron = 0,001 mm.**
[2]) **Zeitschr. anal. Ch. 16, 434, 449; 17, 142.**
[3]) **Z. anal. Ch. 49, 172.**
[4]) **Skandinavisches Archiv f. Physiologie 20, 279 (1908).**

auf welchem eine Anzahl konzentrischer Kreise von bekanntem Durchmesser gezeichnet ist. So ist es möglich, den Durchmesser dieses Bildes auf etwa 0,1 mm genau zu ermitteln, während das Bläschen selbst einen Durchmesser von 0,1—0,5 mm besitzt. Die Vergrösserung ist 66—200 fach zu wählen. Der Fehler beträgt bei Luftanalysen 1—2%.

Die Hauptschwierigkeit in der Behandlung von derart kleinen Gasmengen besteht selbstverständlich darin, dass sie nicht mit grösseren Flüssigkeitsmengen (Quecksilber ausgenommen) in Berührung kommen dürfen. Geschieht dies, so ändert das Gas im allgemeinen die Zusammensetzung, da seine Bestandteile mit den in der Flüssigkeit gelösten Gasen in Austausch treten.

Genauere Mikro-Gasanalysen erfordern einen besonderen Apparat[1]).

Massanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen nach F. Pilch[2]).

Apparat.

Da es bei den gewöhnlichen Büretten schwer hält, sehr kleine Flüssigkeitsmengen in das Reaktionsgefäss fliessen zu lassen, bedienen wir uns einer Titriervorrichtung, bei welcher die beiden Büretten und das Reaktionsgefäss aus einem Stück verfertigt sind (vgl. Fig. 1).

In das kugelförmige Reaktionsgefäss *R*, das einen Inhalt von zirka 20 cm³ hat, münden vier Röhren. Die zwei Büretten *a* und *b*, welche zur Aufnahme der beiden in Betracht kommenden Titerflüssigkeiten, z. B. Lauge und Säure, dienen, haben eine Länge von zirka 40 cm bei einer inneren Weite von 0,35 cm. Durch die mit einem Glasstopfen verschliessbare Röhre *c* wird die Probe eingebracht und in der Kugel gelöst, während durch die Röhre *d* der Inhalt der Kugel ausfliessen kann. Die drei Hähne sollen möglichst nahe an der Kugel sitzen und selbstverständlich gut eingeschliffen sein; sie werden durch eine Spur Vaselin gedichtet.

Der Apparat wird mit einer Holzleiste und einer Schnur auf einem Stativ so aufgehängt, dass er leicht herabgenommen werden kann. Beim Schütteln, das besonders für die Titration mit Jod-

---

[1]) A. Krogh l. c.

[2]) Monatshefte f. Chemie 1911. S. 21.

eosin unbedingt notwendig ist, fasst man den Apparat an der hölzernen Querleiste und an der Ausflussröhre *d*.

Jede der beiden Büretten hat einen geteilten Fassungsraum von 3 cm^3; jeder Kubikzentimeter ist in 100 Teile geteilt, so dass es unter Vermeidung des parallaktischen Fehlers (vgl. z. B. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 5. Auflage, 2. Bd., S. 438) allenfalls unter Anwendung einer Lupe leicht gelingt, 0,001—0,002 cm^3 abzuschätzen.

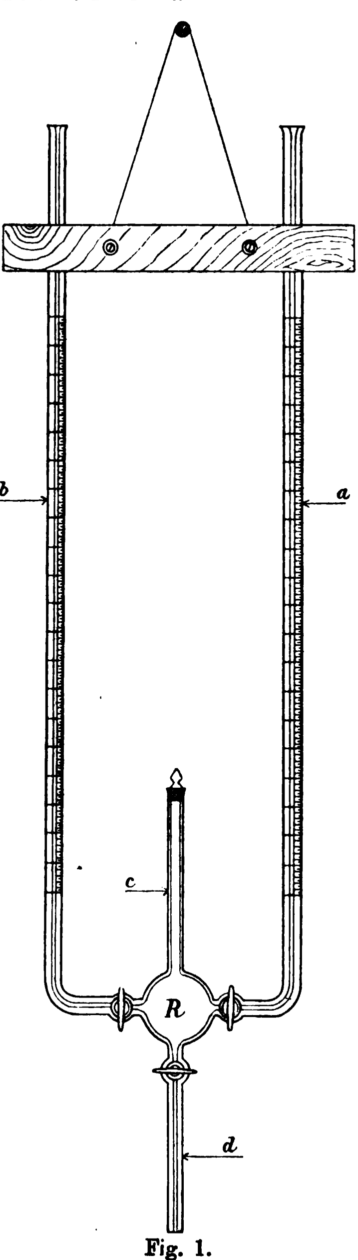


Fig. 1.

Die Titerflüssigkeiten — es können $^1/_{100}$ n-Lösungen verwendet werden, die man durch Glasröhren mit ausgezogener Spitze von oben in die Büretten einfüllt — müssen bei den Bestimmungen immer langsam ausfliessen. Abgelesen wird erst nach erfolgter Konstanz des Meniskus. Der gleiche Vorgang wird auch bei der Prüfung der Büretten beobachtet.

Durch die hier getroffene Einrichtung ist es möglich, bei langsamem Öffnen der Hähne kleine Mengen, deren untere Grenze mit der Ablesegrenze zusammenfällt, in die Kugel eintreten zu lassen.

Dass der Apparat, besonders aber die beiden Büretten immer sorgfältig gereinigt werden müssen, ist selbstverständlich. Zur Reinigung dient Seifenwasser und Chromsäuremischung; auch kon-

zentrierte Essigsäure nach dem Vorschlag von P. Dutoit[1]) eignet sich sehr gut.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

Nur ein solcher Indikator kann zur Anwendung gelangen, dessen Farbenumschlag auch bei Gegenwart von Kohlensäure scharf ist. Diesen Anforderungen entspricht das nach Mylius und Förster[2]) gereinigte Jodeosin. Man löst das käufliche Präparat[3]) in wasserhaltigem Äther, filtriert und schüttelt den Farbstoff mit verdünnter Natronlauge aus. Hierauf versetzt man mit konzentrierter Lauge, wodurch das ziegelrote Natronsalz ausfällt. Es wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Spiritus aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält wohlausgebildete, fast rechtwinkelige Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe, welche in Wasser gelöst werden. Hierauf fällt man mit Salzsäure und wäscht gründlich mit Wasser. Zum Gebrauch löst man 1 mg Farbstoff in einem halben Liter Äther.

Die Titrierung wird in der von Mylius und Förster angegebenen Weise ausgeführt, d. h. man bringt (in unserem Fall) etwa 2 cm^3 ätherische Eosinlösung auf die wässerige Schichte und titriert unter häufigem Schütteln, bis diese eben blass-rosa erscheint.

Der Farbenumschlag tritt bei einem Zusatz von etwa 0,001 bis 0,002 cm^3 Hundertstelnormal-Lauge deutlich ein. Die für den Umschlag nötige Menge ist durch blinde Versuche festzustellen; man wird etwa 0,002 cm^3 finden und hat sie bei der Rechnung zu berücksichtigen. Der mittlere Fehler wird 0,001 mg Na_2O nicht übersteigen, d. h. er ist von derselben Grössenordnung wie der der Nernstschen Mikrowage (s. u.).

Bestimmung von Ammoniak[4]).

Um bei diesen Bestimmungen eine Beeinflussung der Ergebnisse durch den Alkaligehalt des Glases zu vermeiden, wird zum Destillieren folgender Apparat benutzt (vergl. Fig. 2).

[1]) Journ. de chimie physique VIII. 23.

[2]) Berl. Ber. 24, 1482.

[3]) Bad. Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.

[4]) Obwohl dieser Abschnitt nicht zur Volumsbestimmung gehört, mag er doch hier am passendsten eingeschoben werden.

Eine unter einem stumpfen Winkel gebogene Glasröhre, die zur Hälfte mit Porzellanschrot gefüllt ist, trägt an ihrem unteren Ende ein kurzes, etwas engeres Ansatzrohr mit abgeschrägter Spitze. Das andere Ende der Röhre ist durch einen Stopfen mit einer unter einem spitzen Winkel gebogenen Platinröhre *A B C* in Verbindung, die durch einen kurzen Kühler gekühlt wird und

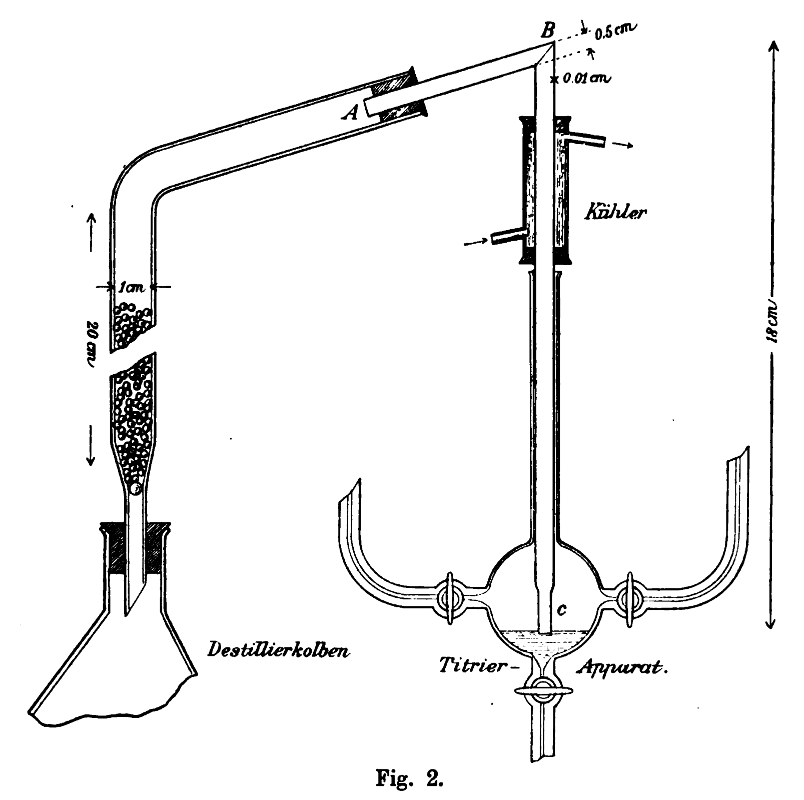


Fig. 2.

die in die vorgelegte Säure eintaucht, welche sich in der Kugel befindet. Die Glasröhre ist gegen Wärmeverluste durch einen (in der Zeichnung weggelassenen) Wattemantel geschützt. Über einige weitere Einzelheiten vgl. S. 124.

Jodometrie.

Um den Einfluss des Hahnfettes auf die $^1/_{100}$ n-Jodlösung auszuschalten, wird es durch einige Zeit mit einer Jodlösung von

gleicher Konzentration behandelt. Bei Einhaltung der üblichen Bedingungen[1]) erfordert der Umschlag ungefähr 0,002 cm^3 der verwendeten Flüssigkeiten; seine Empfindlichkeit ist, wie bekannt, von der Qualität der Stärkelösung abhängig. Als sehr brauchbar erweist sich die nach Zulkowski[2]) angefertigte wasserlösliche Stärke.

Soll Arsentrioxyd titriert werden, so löst man es in der „Kugel" in einigen Tropfen Lauge. Dann wird mit Salzsäure neutralisiert, mit einigen Kubikzentimetern 5 %iger, mit Kohlensäure gesättigter Natriumbicarbonatlösung versetzt und titriert. Der durch die vorhandene Salzmenge verursachte Mehrverbrauch[3]) an Jodlösung wird durch einen blinden Versuch ermittelt und in Abzug gebracht.

Auch Fällungsanalysen können mit dem Apparat ausgeführt werden, z. B. Silber- bezw. Halogenbestimmungen nach Volhard[4]).

B. Winkelmessung an mikroskopischen Krystallen.

Für die Zwecke der Mikrochemie genügt im allgemeinen die Messung derjenigen Winkel, welche im mikroskopischen Bilde als solche konstatiert werden können. Zur Ausführung der Messung sind ein Fadenkreuzokular und ein drehbarer, mit Gradteilung versehener Objekttisch erforderlich. Die Messung wird stets an mehreren Individuen vorgenommen, da sie nur unter der Voraussetzung richtig ist, dass die Schenkel des Winkels mit der Tischebene parallel laufen.

Nicht nur die Winkel haben Interesse, welche von zwei Kanten eingeschlossen werden, sondern auch jene, welche die sog.

---

[1]) Vgl. z. B. Treadwell, Quant. Analyse II S. 536.

[2]) Man mischt 60 g zerriebene Kartoffelstärke mit 1 kg Glycerin und erhitzt unter fleissigem Rühren so lange auf 130 ° C bis die Verkleisterung eingetreten ist. Hierauf wird die Temperatur allmählich auf 190 ° gesteigert und so lange (1/2 Stunde) auf dieser Höhe erhalten, bis die Reaktionsmasse in Wasser klar löslich ist. Man lässt auf 120 ° abkühlen und giesst in das 2—3 fache Volumen 95 %igen Weingeistes. Dadurch wird die „lösliche Stärke" gefällt. Nach dem Absitzen des Niederschlags setzt man noch etwas Weingeist zu, um die Fällung dichter zu machen, filtriert durch ein Kattunfilter und wäscht mit Weingeist, bis das Glycerin mittels Kupfervitriol und Lauge nicht mehr nachweisbar ist. Das Präparat wird unter Weingeist aufbewahrt. Berl. Ber. 13, 1395. Übrigens ist die wasserlösliche Stärke Handelsartikel.

[3]) Friedheim u. Meyer, Z. anorg. Ch. 1, 407.

[4]) Über Mikrotitrationen vergl. auch R. Zigmondy u. R. Heyer, Z. anorg. Ch. 68, 169, sowie E. Ebler, Berl. Ber. 43, 2615 u. P. Dutoit, l. c.

„Auslöschungsrichtungen" mit den Krystallkanten bilden; hierüber folgt das Nähere später.

Wo es bei diesen Messungen auf die möglichst genaue Sichtbarmachung der Konturen ankommt, ist die Blendenöffnung klein zu wählen, eventuell der Kondensor zu entfernen (oder zu senken).

II. Bestimmung der Masse; Mikrowage.

Zur Feststellung der Masse dienen die Mikrowagen, deren es drei Arten gibt: erstens solche, bei welchen der Balken in der gewöhnlichen Art, d. h. auf Schneiden spielt, wie die Wage von Warburg und Ihmori oder die von Steele und Grant[1]), zweitens Federwagen, wie Salvionis Instrument, endlich Zeigerwagen, wie die Nernstsche Mikrowage. Da die letztere von den Chemikern am häufigsten benutzt wird, soll sie allein besprochen werden; und zwar findet sich im folgenden die Beschreibung eines Modells, das seit längerer Zeit im Laboratorium des Verfassers in Gebrauch ist und vom ursprünglichen[2]) in einigen Punkten abweicht.

Die Wage besitzt einen Glasbalken AB, welcher auf dem Quarzfaden Q aufgehängt ist.

Zur Aufnahme der Substanz dient das Schälchen S. Es hängt an einem Wollastondraht von 0,01 mm Stärke, welcher an dem einen Balkenende angeschmolzen ist. Am anderen Ende des Balkens befindet sich ein Glasklümpchen, welches so schwer gewählt wird, dass man auch die schwersten in Betracht kommenden Objekte noch wägen kann. Bei leichteren legt man eine entsprechende Tara zum Schälchen. Durch diese teilweise schon von Dr. Bädeker[3]) (Jena) erdachten, teilweise von Dr. Donau eingeführten Abänderungen wird eine hervorragende Konstanz der Nulllage erreicht. Zur genauen Einstellung können eventuell die Fussschrauben dienen.

Die Skala ist rückwärts spiegelnd versilbert und umfasst

---

[1]) Procedings of the Chem. Soc. of London Ser. A. **82**, 580. Es ist dies die vollkommenste der bisher konstruierten Mikrowagen, sie gibt (Typ A) vier Millionstel Milligramm an. Vgl. Naturwissenschaftl. Rundschau 1910, S. 585 und 624.

[2]) Berl. Ber. **36**, 2086 (1903). Bezugsquelle Spindler u. Hoyer, Göttingen.

[3]) Privatmitteilung.

100 Teile à ca. $^1/_2$ mm. Die Ablesung geschieht mittels eines kleinen Fernrohrs, das so justiert ist, dass die Zeigerspitze stets durch eine einzige Bewegung in das Gesichtsfeld gebracht werden kann. Das Fernrohr ist zu diesem Zwecke auf einem mit der

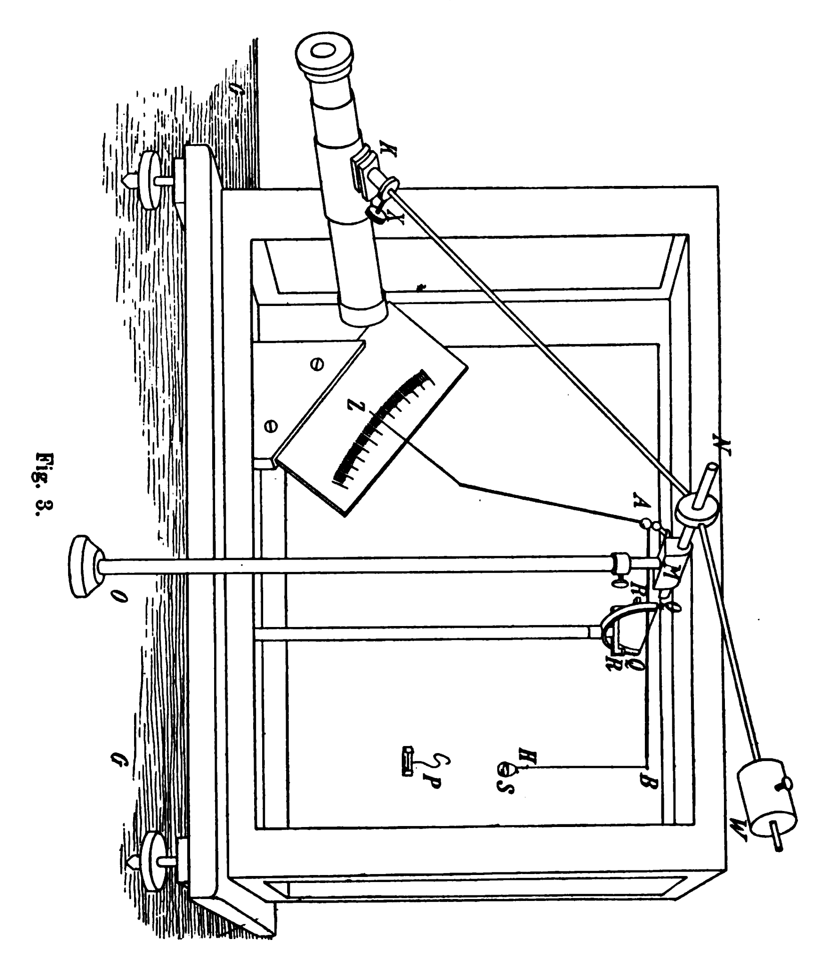


Fig. 3.

Grundplatte G verschraubten Stativ $M\,O$ so montiert, dass es sich um die Achse $N\,Q$ drehen kann. Das Gegengewicht W bewirkt, dass das Fernrohr in jeder in Betracht kommenden Lage stehen bleibt. Die wirksame Objektivöffnung ist durch eine Blende (Korkstück) von wenigen Millimetern Bohrung beträchtlich verkleinert; dadurch wird erreicht, dass das Bild eine bedeutende Tiefe

erhält, d. h., dass man Zeiger und Skala zugleich deutlich sieht. Um den parallaktischen Fehler auszuschalten, ist das Fernrohr im Kugelgelenk K so lange zu drehen, bis das (unscharfe) Spiegelbild des Zeigers diesen beiderseits symmetrisch einrahmt. Zur Beleuchtung der Skala dient eine seitlich hinter dem Kopf des Beobachters aufgestellte (wärmestrahlenarme) Lichtquelle, z. B. eine Osramlampe oder ein Spiegel, welcher helles Tageslicht unter passendem Winkel reflektiert. Teilstriche und Zeiger müssen sich als feine helle Linien vom dunklen Hintergrund abheben.

Bei der Eichung der Wage ist festzustellen, welche relativen und absoluten Gewichte den einzelnen Intervallen entsprechen. Hierzu wird ein Platindraht von 0,1 mm Durchmesser und ca. 5 mg Gewicht (Länge etwa 3 cm) in fünf möglichst gleiche Teile zerschnitten, die man zusammen auf einer guten Analysenwage möglichst genau, d. h. auf 0,01—0,02 mg abwägt. Die Wägung wird öfter wiederholt und es wird dabei eine grössere Anzahl von Umkehrpunkten bestimmt[1]). Hierauf werden die einzelnen Stücke (welche man z. B. durch verschiedenes Umbiegen bezeichnet) auf der Mikrowage gewogen und zwar zuerst einzeln, dann zu zweien, zu dreien usw.; aus diesen Daten gewinnt man eine Anzahl einfacher Gleichungen, aus welchen man erfährt:

1. Wie gross der Wert eines Intervalls ist,
2. inwieweit Ausschlag und Übergewicht proportional sind.

Man wird die Proportionalität nur für einen Teil der Skala finden, z. B. bis zum 50. oder 60. Teilstrich. Damit die weiteren Teilstriche auch benützt werden können, ist die Anfertigung einer Korrektionstabelle erforderlich, deren Resultate man am besten graphisch auf Millimeterpapier darstellt.

Die Wage besitzt selbstverständlich eine Arretierung, doch wurde sie in der Figur nur teilweise (bei $R R$) angedeutet.

Die Wägung geschieht lediglich durch Messung der Ausschläge. Bei einiger Übung wird man die Zehntel-Intervalle sicher, die Zwanzigstel mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit schätzen[2]).

Der Wert eines Intervalls beträgt etwa 30—50 μg. Zur Übung kann zunächst etwa der Kohlensäuregehalt reinen Doppelspats be-

[1]) Vergl. z. B. Wiedemann-Ebert, Physik. Praktikum Braunschweig 1904.

[2]) Werden grössere Ansprüche gestellt, so muss ein Fernrohr mit Okularmikrometer benutzt werden.

stimmt werden. Man formt ein Röllchen aus Platinfolie (Dicke 0,0035 mm), welches mittels eines Drahtes von 0,1 mm Stärke aufgehängt und austariert wird [1]). Nun wird der Ausschlag bestimmt, der klein sein soll, damit die Skala möglichst ausgenützt werden kann. Weiters bringt man einige Milligramme Kalkspat in das Röllchen, faltet es auf beiden Seiten zu, trocknet nötigenfalls durch gelindes Erhitzen, wägt und glüht im rauschenden Bunsenbrenner bis zur Gewichtskonstanz, d. h. eine Minute lang. (Der Versuch kann in der Vorlesung zur Illustration des Gesetzes der konstanten Proportionen gezeigt werden, wobei man den Zeiger auf eine passende Skala projiziert.) — Während des Glühens hängt man den Draht, der das Röllchen trägt, auf einen Nernststift oder auf ein Quarzstäbchen, nicht auf Platin, da dieses anschweisst. Die Resultate sind auf einige Zehntelprozente richtig.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Es gibt verschiedene Methoden, welche für kleine Substanzmengen geeignet sind; wenn irgend möglich, wird man die Schwebemethode anwenden. Man hat hierbei die Aufgabe, eine Flüssigkeit aufzufinden, deren spezifisches Gewicht mit dem des zu untersuchenden Körpers übereinstimmt, in welcher derselbe also weder schwimmt noch untersinkt, sondern schwebt.

1. Für viele Mineralien wird man mit der Rohrbachschen Lösung auskommen. Sie wird bereitet, indem man 20 g Jodbarium und 26 g Jodquecksilber (HgJ_2) in wenig Wasser (ca. 6 cm^3) auflöst, eventuell einen Tropfen Jodwasserstoff zur Klärung hinzufügt und filtriert. Ihr spezifisches Gewicht ist maximal 3,58, es kann durch Zusatz von Jod auf etwa 3,65 erhöht werden. Zur Verdünnung dient zuerst eine 20 %ige Jodbariumlösung; ist von dieser mindestens ein gleiches Volumen zugesetzt worden, so kann nun Wasser genommen werden (welches, unmittelbar zugesetzt, eine Ausscheidung von Quecksilberjodid hervorruft).

2. Stoffe, welche in der erwähnten Lösung löslich sind, werden mit Gemischen von Benzol (oder Xylol) mit Methylenjodid ge-

---

[1]) Beim Aufhängen ist einige Vorsicht nötig. Schälchen und dergl. legt man passend auf eine Unterlage z. B. ein Uhrglas, hängt ein und zieht dasselbe dann weg. Andere Objekte werden z. B. mit doppelten Haken versehen, vergleiche das Paket *P*. Der untere wird benützt, um es mittels eines Drahtes oder Quarzstäbchens abzuheben, der obere dient zum Aufhängen bei *H*.

prüft; letzteres besitzt eine Dichte von 3,3, die durch Hinzufügen von Jod und Jodoform ebenfalls auf etwa 3,65 gebracht werden kann. Noch etwas schwerer ist eine Lösung von Zinntetrajodid in Arsentribromid, welche bei 15° ein spezifisches Gewicht von 3,73 besitzt. Es ist hinzuzufügen, dass unter sonst gleichen Umständen gegenüber den wässerigen Lösungen die Jodmethylenmischungen den Vorzug verdienen, da sie sehr leicht beweglich sind und da die nachträgliche Reinigung der angewandten Substanz keine Mühe macht.

Zur Ausführung des Versuches wird nach Retgers[1]) in der Weise verfahren, dass man die zu untersuchende Substanz in einen Scheidetrichter bringt und daselbst mit Methylenjodid übergiesst, auf welchem sie, wie wir voraussetzen wollen, schwimmt. Nun wird unter wiederholtem, gutem Durchmischen so lange Benzol hinzugefügt, bis die Probe schwebt. Da wir die selbstverständliche Annahme machen, dass ein möglichst reiner Stoff vorliegt, bei welchem einzelne Teilchen ein kleineres spezifisches Gewicht haben können, weil sie Mutterlauge oder Luftblasen enthalten, so wird lediglich auf die schwersten Partikelchen Rücksicht zu nehmen sein. Schliesslich wird die Flüssigkeit möglichst rasch (um ungleichmässige Verdunstung zu verhüten) in ein Pyknometer übergeführt, in welchem man das spezifische Gewicht der Benzolmischung in bekannter Weise ermittelt[2]). Übrigens kann hierzu auch die Mohr-Westphalsche Wage dienen.

Als Übungspräparat kann man reinstes Kaliumsulfat benutzen; das spezifische Gewicht soll bei 20° C. zu 2,666 mit einem maximalen Fehler von etwa $\pm$ 0,002 gefunden werden.

Für Körper, die ein grösseres spezifisches Gewicht besitzen, können leicht schmelzbare Salze benützt werden, doch fallen die Bestimmungen natürlich weit weniger genau aus und man wird sich begnügen müssen, das spezifische Gewicht zwischen weiten Grenzen einzuschliessen. Wir erwähnen die folgenden Verbindungen bezw. Mischungen:

---

1) Z. f. physik. Chemie 3,289. Mir schiene es einfacher, die sämtlichen Manipulationen in einem besonders konstruierten Pyknometer vorzunehmen, doch wären darüber noch Versuche erforderlich. Besonders empfehlen möchte ich die Pyknometer mit Vakuummantel, welche für das Arbeiten mit Methylenjodid angebracht sind, da dieses die Dichte mit der Temperatur stark verändert. Vgl. Landolt-Börnsteins Tabellen, ferner Andrae, Z. physik. Ch. 76, 491.

2) Vergl. Sommerfeldt, Chem. Zentralblatt, 1910, II, 849.

Substanz	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt
$HgNO_3 + H_2O$	4,3	70°
$AgNO_3 + HgNO_3$	4,5	110°
$AgNO_3 + TlNO_3$	4,8	70°
$2 AgNO_3 + 3 AgJ$	5,0	70°
$HgNO_3 + TlNO_3$	5,3	76°

3. Bei noch höherem spezifischem Gewicht kann das Verfahren von Brill und Evans[1]) angewendet werden: man misst den Körper mittelst des Mikrometers, berechnet daraus das Volumen und bestimmt das Gewicht auf der Mikrowage.

4. Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von kleinen Flüssigkeitsmengen vergl. v. Wartenberg, Berl. Berichte **42**, 1126 (1909), über Gasdichtebestimmungen mittels sehr kleiner Stoffmengen vergleiche Nernst, Z. f. Elektrochemie **1903**, 622, ferner v. Wartenberg, Berl. Ber. **39**, 381 (1909). Über Anwendung der Schwebemethode bei hohen Temperaturen siehe Doelter, physik.-chem. Mineralogie (Leipzig 1905) S. 151.

III. Druck.

Eigentliche Druckmessungen an kleinen Stoffmengen sind wohl nicht Sache des Mikrochemikers, dagegen kann hier passend die Molekulargewichtsbestimmung nach G. Barger[2]) kurz erwähnt werden. Das Verfahren besteht darin, dass man eine Kapillarröhre abwechselnd mit der zu untersuchenden Lösung und mit einer Vergleichslösung (von bekannter Konzentration) füllt. Die Lösungen sind durch Luftblasen getrennt, die Kapillare wird an den Enden zugeschmolzen. Man bestimmt die Lage der einzelnen Flüssigkeitsspiegel mittels des Okularmikrometers und beobachtet, ob nach einiger Zeit eine Änderung erfolgt, d. h. ob die beiden Lösungen isotonisch sind oder nicht. Durch öftere Wiederholung des Versuchs mit passend abgeänderten Lösungen gelingt es, eine Vergleichslösung von identischem Dampfdruck zu finden. Die Resultate sind auf 5—10 % genau. Zu einer Bestimmung genügen 50 mg Substanz, das Lösungsmittel braucht nicht rein zu sein. Die Dauer einer kompletten Bestimmung beträgt oft nur $1^1/_2$ Stunde.

[1]) Chem. Zentralblatt 1908, II, 1760; Journ. Chem. Society, 93, 1442.
[2]) Berl. Ber. 37, 1754. Ferner auch: Chem. Zentralbl. 1906, I, 206.

Die Beschreibung eines Apparats, welcher mikroskopische Beobachtungen an Objekten gestattet, die hohen Drucken ausgesetzt sind, findet man in O. Lehmanns Molekularphysik, I. 813 ff., ferner II. 202 (Kritische Erscheinungen)[1]).

Über eine Methode zur Bestimmung des osmotischen Drucks von kleinen Flüssigkeitsmengen siehe H. J. Hamburger, Biochem. Zeitschr. I., 259 (1906).

IV. Anwendung höherer Temperaturen[2]).

In diesem Kapitel kann es sich um zweierlei Aufgaben handeln; entweder sind die Vorgänge in einem erhitzten Präparat zu beobachten oder man benötigt die höhere Temperatur bloss zur Darstellung desselben; der letztere Fall ist der gewöhnlichere, einfachere und er soll darum zuerst besprochen werden.

1. Das Erhitzen mikroskopischer Präparate[3]) geschieht in der Regel mittels des „Mikrobrenners", d. h. eines Gas-(Öl-)Flämmchens von etwa 10 mm Höhe, wie man es z. B. mittels einer feinen Lötrohrspitze leicht erhält. Recht zweckmässig sind auch die Zündflämmchen, welche öfters am Bunsenbrenner angebracht werden, nur hat man deren Ausströmungsöffnung meist noch etwas zu verkleinern. Wenn möglich, ist das Präparat in einer Ecke des Objektträgers zu erhitzen, einmal, weil man so den Raum besser ausnützt, d. h. auf demselben Objektträger noch weitere Operationen vornehmen kann, und dann, weil die Objektträger in diesem Fall nicht so leicht springen[4]). — Bei Flüssigkeiten, welche Neigung

[1]) Hier kann auch die schöne Methode erwähnt werden, mittels welcher es gelungen ist, flüssige Kohlensäure als Mineraleinschluss durch Erwärmen auf die kritische Temperatur nachzuweisen (vergl. Dammers Handb. der anorg. Ch. II, 1, 356). Das Verfahren ist natürlich auch für andere Flüssigkeiten anwendbar, die man etwa in passende Kapillaren einschliesst. Die Erwärmung muss in einem gut temperierten Flüssigkeitsbad stattfinden. (S. O. Lehmann l. c.)

[2]) Tiefe Temperaturen kommen für unseren Zweck nur in so beschränktem Umfang in Betracht, dass wir von denselben absehen können; über einen Kältekasten für botanisch-mikrochemische Untersuchungen vergl. Molisch, Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen, Jena 1897. Über eine Vorrichtung für Beobachtungen bei tiefen Temperaturen s. Boeke, Z. f. Instrumentenk. 1909, 72. S. auch Moissan, Ch. Zentralbl. 1903, II, 1103.

[3]) Behrens Anleitung S. 18.

[4]) Will man in dieser Hinsicht ganz sicher gehen, so empfehlen sich Objektträger und Deckgläser aus Quarzglas, die z. B. in der opt. Werkstätte

zum Kriechen haben, bewegt man den Objektträger derart, dass die Flammenspitze den Tropfen umkreist, bezw. gegen den Rand oder die Ecke drängt.

In vielen Fällen können kleine Röhrchen zweckmässiger sein. Man gibt ihnen etwa die Dimensionen von Schmelzpunktskapillaren, lässt sie aber zunächst beiderseits offen. Das Erhitzen geschieht nach dem Zuschmelzen z. B. in einem aus einer starkwandigen Proberöhre improvisierten Luftbad. (Natürlich ist unter allen Umständen entsprechende Vorsicht geboten, namentlich sind die Augen zu schützen.) Soll eine in eine Kapillare eingeschmolzene flüssige Probe durchgemischt werden, so geschieht dies durch öfteres Zentrifugieren in jedesmal gewendeter Lage.

Das Abkühlen der erhitzten Probe geschieht durch Auflegen des Objektträgers auf eine ebene Metallplatte, z. B. auf einen kleinen Amboss oder dergl. Wünscht man langsame Abkühlung, so ist Kork oder dickes Filtrierpapier als Unterlage zu empfehlen. Recht kleine Flüssigkeitsproben werden am Deckglas erhitzt, welches man mittels der Pinzette über den Mikrobrenner hält. Zur raschen Abkühlung hält man in der anderen Hand einen Objektträger mit einem Tropfen Wasser oder Glycerin bereit, auf den man das Deckglas im passenden Moment auflegt. So werden die lästigen Erscheinungen des Gleitens und Klebens verhindert.

Über das Umkrystallisieren folgen weiter unten (S. 62) noch einige Bemerkungen.

Bei der Herstellung von Sublimaten[1]) erhitzt man ebenfalls in der Ecke des Objektträgers; sobald lebhafte Verdampfung einsetzt, wird von der Flamme weggezogen und rasch unter einen kalten Objektträger gebracht, den man in der anderen Hand bereit hält. Fällt ein Sublimat unscheinbar aus, so versucht man es umzukrystallisieren; oft genügt einfaches Anhauchen.

Übungspräparat etwa Salicylsäure.

Mittels fraktionierter Sublimation sind in vielen Fällen Trennungen zu erreichen.

Temperaturen, welche vom Glas nicht gut ertragen werden, erfordern Unterlagen aus Quarzglas, Glimmer, Platin oder Nickel.

---

von Carl Zeiss, Jena oder bei Heraeus in Hanau erhältlich, aber leider recht kostspielig sind. Man wird sie auch aus anderen Gründen (vgl. S. 60) nicht gern entbehren.

[1]) S. auch O. Lehmann, Mol. Physik II, 39.

Es kommt natürlich auf den speziellen Fall an, ob Ösen oder Blechstreifchen (platt gehämmerter Draht) zweckmässiger sind. Um „im geschlossenen Raum" zu sublimieren, legt Behrens[1]) ein Glimmerplättchen auf einen Drahtring und darauf die Substanz; auf das Plättchen kommt weiters ein (geglühter und hierauf im Schraubstock gepresster) Asbestring von 8—10 mm Öffnung und 0,7—1 mm Dicke, darüber endlich der Objektträger. So kann man (event. Gebläse) nicht nur Bleichlorid, sondern auch Kalium- und Natriumsulfat sublimieren.

2. Die mikroskopische Beobachtung von Vorgängen, welche sich in heissen Präparaten abspielen, erfordert im allgemeinen besondere Vorrichtungen.

Handelt es sich nicht um sehr hohe Erhitzung, so bringt man ein kleines Gasflämmchen in die Schiebhülse des Polarisators. (Vorteilhafter ist es natürlich, wenn die Erhitzung bei eingeschaltetem Polarisator möglich ist, wie dies die noch zu erwähnenden Erhitzungsmikroskope gestatten.) Die Regulierung der Temperatur erfolgt im einfachsten Fall mittels eines kleinen Schraubenhahns, bezw. durch Höher- und Tieferstellen der Heizvorrichtung. Diese Methode eignet sich unter anderem zur Anstellung der O. Lehmannschen Schmelz- und Lösungsproben [2]), welche vorgenommen werden, um zu entscheiden, ob zwei Substanzen identisch oder verschieden sind.

a) Die Schmelzprobe. Von den zu vergleichenden Substanzen wird je ein Körnchen unterm Mikroskop zwischen Objektträger und Deckglas erhitzt, so dass die Schmelzen zusammentreten; hierauf wird die Schmelze recht langsam abkühlen gelassen, eventuell wieder erwärmt und hierbei das gegenseitige Verhalten beobachtet, wie noch angegegen werden soll.

b) Die Lösungsprobe. Die gepulverte Substanz wird auf dem Objektträger mit dem Lösungsmittel versetzt und unter einem kleinen, flachen Uhrglas (konkave Seite nach oben) erhitzt, bis Sieden eintritt. Dann kommt die Vergleichssubstanz hinzu; beim Abkühlen wird beobachtet, ob die Krystalle der einen Substanz durch die Mischzone hindurch in die Lösung hineinwachsen, aus welcher schliesslich die andere Substanz auskrystallisieren

[1]) Mikrochemische Technik S. 14.

[2]) O. Lehmann, Krystallanalyse Leipzig 1891, S. 9 ff. Siehe auch O. Lehmann, Krystallisationsmikroskop, Braunschweig 1910.

kann, ferner insbesondere, ob die optischen Eigenschaften übereinstimmen oder nicht.

Bei der Schmelzprobe sind folgende Fälle möglich:

Fall	Folgerung
1. Die Mischung bleibt länger flüssig als die Bestandteile, erstarrt dann entweder trüb oder amorph, und es gelingt nicht, die Krystalle durch die Kontaktzone hindurch wachsen zu lassen. 2. Die Krystalle wachsen bis zur Berührung und verfilzen sich schliesslich. 3. In der Kontaktzone erfolgt eine krystallinische oder gasförmige Ausscheidung. 4. Die Schmelzen sind nicht oder nur beschränkt mischbar.	In allen diesen Fällen sind die Substanzen chemisch verschieden.
5. Die Krystalle wachsen unverändert aus der einen Zone in die andere.	Die Substanzen sind identisch oder isomorph und bilden Mischkrystalle in allen Verhältnissen.
6. Die Krystalle wachsen in das andere Gebiet, schliessen sich aber dort nicht dicht an, sondern es bleiben flüssigkeitserfüllte Zwischenräume.	Die Substanzen sind wesentlich identisch, aber von verschiedenem Reinheitsgrade.
7. Die Krystalle wachsen durch die Mischzone hindurch, zeigen aber auf der anderen Seite Änderungen im Habitus.	Die zweite Substanz ist mit einer dritten verunreinigt, welche Mischkrystalle mit der ersten bildet.

Bei der Lösungsprobe sind folgende Fälle möglich:

Fall	Folgerung
1. Die Krystalle bilden sich zu beiden Seiten der Kontaktzone und wachsen in derselben unbeeinflusst nebeneinander. 2. Es bildet sich in der Kontaktzone ein Niederschlag oder ein Gas.	Die Substanzen sind verschieden.
3. Die Krystalle wachsen unverändert aus einem Bereich in den anderen.	Substanzen sind identisch oder isomorph.
4. Auf der einen Seite scheiden sich neben den vorherrschenden Krystallen noch andere aus.	Die Lösung ist verunreinigt.
5. Die Krystalle wachsen durch die Kontaktzone nicht ganz unverändert hindurch.	Es liegt eine, wahrscheinlich isomorphe Verunreinigung vor.

Wenn möglich, wird man die beiden Prüfungsmethoden vereinigen und wie gesagt, namentlich auch die optischen und krystallographischen Eigenschaften der Ausscheidungen zum Vergleich heranziehen.

Als Übungspräparate für die Schmelzprobe können z. B. feste Kohlenwasserstoffe von annähernd gleichem Schmelzpunkte, wie Phenanthren und Acenaphten, dienen.

Anmerkung. Durchsichtige Schmelzen sollen in optischer Beziehung sorgfältig untersucht, z. B. zwischen gekreuzten Nicols (s. u.) betrachtet werden. Es ist möglich, dass sie bei langsamem Abkühlen oder Anwärmen die Erscheinungen zeigen, welche wir bei den doppelbrechenden (einachsigen) Krystallen kennen lernen werden, d. h., dass sie „krystallinische Flüssigkeiten" (z. B. Azoxyanisol zwischen 116° und 134°) bzw. „flüssige Krystalle" (z. B. Azoxybenzoësäureäthylester zwischen 114° und 121°) bilden. Von den Stoffen, welche im vorliegenden Büchlein in Betracht kommen, könnten etwa ölsaures Ammonium[1]) oder benzoësaures und mandelsaures Natrium erwähnt werden. Eine ausführlichere Besprechung dieses schönen Gebietes muss aber hier unterbleiben, da man die betreffenden Phänomene bisher noch wenig zur Charakteristik der Stoffe benutzt. Wer sich, zumal für die chemische Seite desselben interessiert, findet eine zusammenfassende Darstellung z. B. in D. Vorländer, Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart, 1908. Über Demonstrationsversuche mit flüssigen Krystallen s. O. Lehmann, Krystallisationsmikroskop S. 81 ff. oder Physk. Zeitschr. 10, 553 (1909) und O. Lehmann, Die scheinb. lebend. Krystalle, Esslingen 1907.

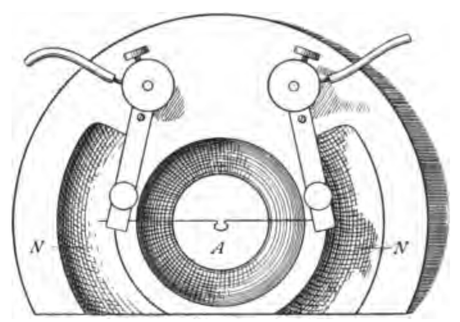


Fig. 4.

Ein bequemes Arbeiten gestatten die Erhitzungsmikroskope, deren es eine ganze Reihe gibt; wir erwähnen das von Siedentopf[2]) oder das von Doelter[3]), von welchen das erste 800°, das letzte 1400° C zu erreichen erlaubt. Auch sei noch hinzugefügt, dass O. Lehmann Mikroskope für Erhitzung auf ganz bestimmte Temperaturen angegeben hat[4]). Sehr zweckmässig scheinen die neuestens von Felix Jentsch beschriebenen elektrischen Erhitzungsapparate zu sein, welche unmittelbar auf den Objekttisch aufgelegt werden und Temperaturen bis zu 900° zu erreichen gestatten[5]).

[1]) Vgl. hierzu jedoch Rotarski, J. prakt. Chemie, (2), 82, 26.
[2]) Chem. Zentralbl. 1906, II, 1029. Zeitschr. f. Elektrochemie 1906, 593.
[3]) Doelter, Petrogenesis S. 140. Braunschweig 1906.
[4]) Krystallisationsmikroskop S. 68 ff.
[5]) Z. f. w. Mikroskopie XXVII, 259.

Um Vorgänge in heissen Perlen zu beobachten, kann man einen Platindraht von 0,25 mm Durchmesser benutzen, welcher (vgl. Fig. 4) in der Mitte zu einer (nicht ganz geschlossenen) Öse gebogen ist[1]).

Sie erhält einen Durchmesser von $2^1/_2$—3 mm. Man spannt den Draht zwischen Klemmschrauben ein, die auf einer Fiberplatte montiert sind und mit Stromquelle und Widerstand verbunden werden. Die Fiberplatte, welche in der Mitte einen kreisrunden Ausschnitt A besitzt, wird mittels der an jedem Mikroskop angebrachten Klemmfedern, die sich in die Nuten N einlegen, auf dem Objekttisch festgehalten. Der Tubus des Mikroskops ist horizontal umzulegen, damit die Salzdämpfe, welche von der Perle aufsteigen, das Objektiv nicht beschlagen.

Über Siedepunktsbestimmungen mit kleinen Substanzmengen vgl. z. B. Berl. Ber. **14**, 88, **19**, 795, **24**, 944, **30**, 1208; Chem. News **97**, 274, ferner Al. Smith u. A. W. C. Menzies, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1435. Über einen Mikrodestillierapparat: Gawalowski, Chem. Zentralbl. 1910 II, 1847, Z. anal. Chemie, **49**, 744. — Über die gebräuchlichen Methoden der Schmelzpunktsbestimmung vergleiche man die Werke über organ.-chemische Arbeitsmethoden etc. Für hohe Temperaturen kann das Verfahren von Burgess (Chem. Zentralbl. 1904, I, 341) dienen. Über Erstarrungsp. s. Scheuer, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1. — Die Löslichkeit von sehr schwer löslichen Salzen wird bekanntlich auf elektrochemischen Wege ermittelt. Vgl. z. B. F. Kohlrausch, Z. physik. Chemie **64** (1908), 148. W. Böttger, daselbst, **46**, 521; **56**, 83.

V. Elektrochemisches.

Es gibt zahlreiche Apparate, welche die Beobachtung elektrolytischer Vorgänge unter dem Mikroskop ermöglichen (vergl. z. B. Dippel, Das Mikroskop, O. Lehmann, Mol.-Physik, derselbe, Das Krystallisationsmikroskop, W. Kaiser, Technik des mod. Mikroskops und andere Spezialwerke), doch haben diese Apparate bisher für unsere Zwecke wenig Anwendung gefunden. Zu elektrolytischen Reduktionen kann man den Strom ebenfalls verwenden und es wird im gegebenen Fall nicht schwer sein, die betreffenden Einrichtungen zu improvisieren. Endlich liegen auch Erfahrungen über quantitative Versuche vor[2]).

---

[1]) Über Krystallbildungen in Perlen vgl. Michel Levy und Bourgeois, Berl. Ber. **15**, 1442; Florence, N. Jahrb. f. Min. usw. 1898, II. 102, Sorby, Z. anal. Ch. **9**, 245; Wunder, Journ. f. prakt. Ch. (2) **1**, 452; **2**, 206; G. Rose, Berl. Akad. Ber. 1867, 129, 450. — Event. Lehmann, Mol.-Physik I, 777

[2]) Vergl. Brill und Evans l. c.; Emich und Donau, M. f. Chemie, **30**, 755 (1909).

VI. Die optischen Eigenschaften

der Stoffe spielen in der Mikrochemie eine besonders wichtige Rolle, denn alles, was wir von der Gestalt der krystallinischen Ausscheidungen, von der Farbe, dem Spektrum, der Lichtbrechung und dem Verhalten der Stoffe im polarisierten Lichte wissen, gehört hierher.

Da von der Ermittlung der Gestalt und Grösse im ersten Kapitel die Rede gewesen ist, erübrigt nur mehr die Feststellung der weiteren Eigenschaften. Vorausgeschickt sei ein ganz kurzer Abschnitt über die Feststellung der optischen Homogenität und über Fluorescenz.

A. Die optische Homogenität.

Das vollkommenste Mittel, welches wir heute besitzen, um die Homogenität eines Mediums festzustellen, ist das Ultramikroskop. Dieses Instrument beruht bekanntlich auf einer Anordnung, bei welcher man das Untersuchungsobjekt möglichst kräftig seitlich beleuchtet, d. h. so, dass das von der Lichtquelle kommende Licht nicht direkt, sondern erst nach Zurückwerfung an den Diskontinuitäten des Objekts in das Mikroskop gelangen kann. Auf solche Weise können bekanntlich z. B. unter anderem die in den kolloiden Lösungen (einschliesslich Gläsern) schwebenden Teilchen, ferner Spuren von Niederschlägen usw. aufgefunden werden. Dieses Prinzip, das auch im „Nephelometer" von Richards und Wells[1]) Anwendung findet, wird in der Folge noch öfters benutzt werden. Meist kann man sich mit improvisierten Einrichtungen helfen, die zwar im allgemeinen nicht entfernt an das Ultramikroskop heranreichen, für unsere Zwecke aber doch genügen. — Die Leistungsfähigkeit vieler analytisch-chemischer Reaktionen lässt sich mittels des Ultramikroskops ganz ausserordentlich steigern, doch ist eben deshalb bei derartigen Untersuchungen grosse Vorsicht und vor allem peinlichste Sauberkeit notwendig[2]). Wir können hier weitere Einzelheiten nicht bringen, sondern müssen

---

[1]) Z. f. anorg. Chemie, 8, 268. Ferner Chem. Zentralbl. 1904 I 1103 und 1906 II 356. Für rein qualitative Beobachtungen dient auch das Tswettsche Luminoskop, Z. f. w. Mikroskopie 23, 199. Z. physik. Ch. 36, 450.

[2]) Vergl. W. Böttger, Wallach-Festschrift (Göttingen 1909) S. 282.

auf die Spezialliteratur verweisen [1]). Anhangsweise sei die Prüfung auf Fluorescenz erwähnt, bei welcher dasselbe Prinzip in Anwendung kommt.

Fluorescenz.

Um an kleinen Substanzproben Fluorescenzerscheinungen wahrzunehmen, benutzt man eine kleine Bogenlampe [2]), welche

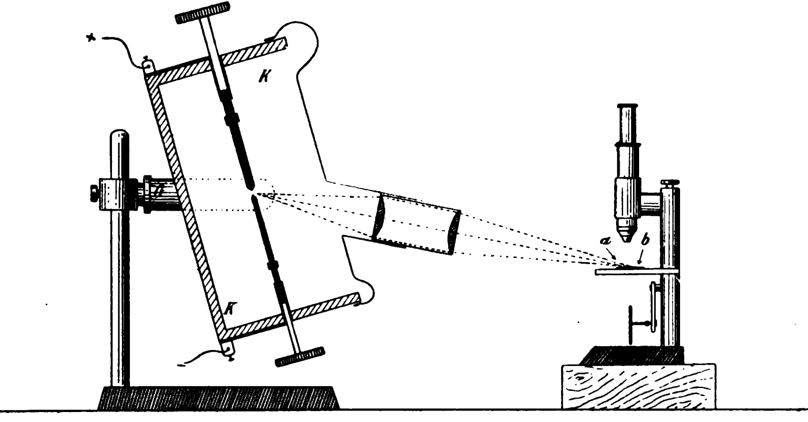


Fig. 5.

maximal 5—6 Amp. Strom verbraucht und sich nach Art einer Projektionslaterne in einem Blechgehäuse befindet. Auch mit einem

[1]) Z. B. auf folgende Veröffentlichungen, welche der Druckschrift „Mikro 308" (1910) von Carl Zeiss, Jena entnommen sind: Zsigmondy, Erkenntnis der Kolloide Jena 1905; A. Cotton et H. Mouton, Les ultramicroscopes Paris 1906; ferner namentlich Siedentopfs Abhandlungen: Z. f. wissensch. Mikroskopie 24, 13; 24, 104, 382; 25, 273, 424; 26, 391; Verhandl. d. D. Physik. Gesellsch. 12, 6; 7, 268; 9, 621; 11, 574; Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 6, 3. — Weiters etwa noch: Michaelis, Üb. d. Ultramikroskop u. s. Anwendung i. d. Chemie, Z. angew. Chemie, 19, 948—953 (1906). W. Biltz, Ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmung, Z. physik. Chemie 58, 288; Ultramikroskop u. Isomorphismus: E. Sommerfeldt, Z. anorg. Ch. 69, 50. The Svedberg, Bildg. amikrosk. Goldkeime durch Bestrahlg. v. Goldlösungen m. ultraviol. Licht, Kolloid-Zeitschrift, VI, 238. Amann, Ch. Zentralbl. 1909 II 1031, 1076; 1910 I 1117; Kolloid-Zeitschr. VI, 235; VII, 67. Holde, daselbst III, 370. Pellet-Jolivet und Wild, daselbst 174. Reissig, Ann. d. Ph. 1908, 27, 186. Schneider u. Just, Z. f. w. Mikroskopie XXII, 481. H. W. Fischer u. E. Brieger, Sublimat-Hydrolyse, Kolloid-Zeitschr, 7, 196. v. Lepkowski, Kritische Erscheinungen in Lösungen. Z. physik. Ch. 75, 608. Reichert, Neuer Spiegelkondensor daselbst XXIV, 289, Ignatowsky, daselbst XXV, 64.

[2]) Vergl. Thiele, Ann. d. Chemie, 376, 279.

mit Asbestpappe ausgekleideten Holzkistchen *K* (Fig. 5) kann man sich behelfen, das am zweckmässigsten in einer horizontalen Gabel *G* montiert ist. An der einen Wand bringt man, in einem Rohr verschiebbar, eine ordinäre Sammellinse an, welche je nach ihrer Entfernung vom Lichtbogen entweder paralleles oder konvergentes Licht liefert. (Noch bequemer ist ein Linsenpaar, wie man es bei den als Spielzeug erhältlichen Projektionslaternen benutzt; eine Linse für sich allein liefert paralleles Licht, beide miteinander konvergentes.) Bringt man das zu prüfende Objekt in das Bild des positiven Kraters, so sind selbst schwach fluorescierende Stoffe als solche erkennbar. Das Mikroskop wird wohl nur bei sehr kleinen Flüssigkeits-Proben in Anspruch genommen werden müssen. Man lässt sie von einer engen Kapillare *ab* aufsaugen, legt diese in Zedernholzöl ein und betrachtet, wie aus der Figur ersichtlich. Bei der Untersuchung von festen Krystallen, z. B. Anthracen, ist das Mikroskop hingegen in der Regel unentbehrlich.

Noch sei hinzugefügt, dass man kleine Krystalle oder sehr kleine Tröpfchen zur Verminderung der störenden Reflexe ebenfalls in eine Flüssigkeit von möglichst identischem Brechungsindex einbetten kann, z. B. Anthracen in (farbloses) Methylenjodid[1]).

Ein hübsches Bild gewähren fluorescierende Flüssigkeiten bei Betrachtung im Ultramikroskop.

Weitere Übungspräparate etwa: Chininlösung (in verdünnter Schwefelsäure), Fluorescein (in Alkali), Krystalle von Natriumuranylacetat (und viele andere Uranylverbindungen). Das prächtigste Versuchsobjekt bildet wohl eine Chlorophyllösung: man zerdrückt ein kleines Fragment von einem grünen Blatt in einem Tropfen (Äthyl- oder Amyl-)Alkohol und lässt ihn in der Kapillare aufsteigen. Die Fluorescenz ist im ersten Fall blau, im zweiten und dritten grün, im letzten rot[2]).

Sind grössere Flüssigkeitsmengen auf Fluorescenz zu prüfen, so geschieht dies in ähnlicher Weise, d. h. man leitet den Licht-

---

[1]) Um schwächere Fluorescenzerscheinungen wahrzunehmen, benutzt H. Lehman (Chem. Zentralbl. 1911 I 55, Verh. d. D. physik. Gesellschaft XII. Jhrg. Nr. 21) als Lichtquelle den Eisenbogen, ferner eine Quarzlinse und ein Filter, welches nur Ultraviolett durchlässt. Das Verfahren dürfte der Mikrochemie noch treffliche Dienste leisten. Vgl. die schönen Untersuchungen E. Goldsteins, Verh. D. physik. G. XIII, 378.

[2]) Siedentopf u. Zsigmondy haben 5×10^{-17} mg Fluorescein mittels des Ultramikroskops nachgewiesen; vgl. die sehr lesenswerten Abhandlungen Ann. der Phys. 10 (1903) 1 u. Naturw. Rundschau 1903, 365.

kegel seitlich so gegen die Lösung, dass sich zwischen diesem und dem Auge nur eine kleine Flüssigkeitsschichte befindet (weil grössere mitunter das Fluorescenzlicht absorbieren).

B. Die Farbe.

1. Die Erkennung der Farbe erfordert eine möglichst kräftige Durchleuchtung des mikroskopischen Objekts; man wählt deshalb die Blendenöffnung weit und schaltet den Kondensor ein.

Als relativ grosse Objekte kommen zunächst Borax- und Phosphorsalzperlen[1]) in Betracht, welche so klein sind, dass man ihre Färbung mit freiem Auge nicht mehr sicher zu beurteilen vermag. Sie können im Mikroflämmchen hergestellt werden; man bedient sich eines Platindrahts von 0,05 mm Dicke und erhitzt nur ganz kurze Zeit. Eine Öse ist nicht notwendig. Die Prüfung geschieht nach dem Einlegen in Xylol, wodurch die Störungen eliminiert werden, welche die konvexe Oberfläche der Perle hervorruft.

Weitere Objekte sind die gefärbten Gespinnstfasern, z. B. die Lackmusseide, auf welche wir noch zurückkommen.

2. Um die Farbe von kleinen Mengen schwach gefärbter Flüssigkeiten beurteilen zu können, kann man die sogenannten „koloriskopischen Kapillaren" verwenden[2]). Es sind dies farblose, dickwandige Glasröhrchen von $^1/_5$—$^1/_2$ mm Lumen und 10—30 mm Länge, die man mit der zu prüfenden Flüssigkeit (blasenfrei) füllt und zwischen Objektträger und Deckglas bei schwacher Vergrösserung betrachtet. Die Anordnung ist vor allem für Lösungen gedacht, welche nicht oder nur begrenzt konzentriert werden können. Die nebenstehende Abbildung (Fig. 6) zeigt: I. die Kapillare für sich, II. die gefüllte Kapillare, III. die mit Deckglas und Objektträger verschlossene Kapillare.

Zur Übung löse man 1 mg Goldchlorid in 40 cm³ Wasser, füge eventuell einen Tropfen Gummilösung (als „Schutzkolloid") zu und bringe einen Tropfen der Lösung auf einen Objektträger. Hierauf ziehe man den Tropfen einige Male durch ein Wasserstoff-

[1]) Über die Färbungen vergl. irgend ein Lehrbuch der Lötrohranalyse, z. B. das von Hirschwald; über die durch Edelmetalle hervorgebrachten: J. Donau, Monatsch. f. Ch. 25, 913 und Kolloid-Zeitschrift II, 273.

[2]) Monatshefte f. Chemie 28, 825. Bezugsquelle: Carl Zeiss, Jena.

flämmchen hindurch; dabei geht das Gold in den kolloidalen Zustand über, eine rote „Lösung“ bildend. Man wird ihre Farbe aber wegen der grossen Verdünnung kaum wahrnehmen können. Nun legt man die koloriskopische Kapillare auf den Tropfen, saugt ihn ein, wie Seite 42 näher angegeben ist, und beobachtet unter der Lupe bei 5—10 facher Vergrösserung oder unter dem Mikroskop unter Anwendung des schwächsten Systems (Einstellung auf die untere Deckglasebene). Die rote Farbe wird nun überaus deutlich wahrzunehmen sein. Die reduzierte Goldlösung kann durch Zusatz von etwas Glyceringelatine längere Zeit haltbar gemacht werden (Projektionsversuch). Wenn in der angegebenen Weise verfahren wurde, wird man mit der Füllung kaum Schwierigkeiten haben; sollte dennoch ein Luftbläschen in die Kapillare eingedrungen sein, so versucht man, es mittels eines dünnen Platindrahts zu entfernen.

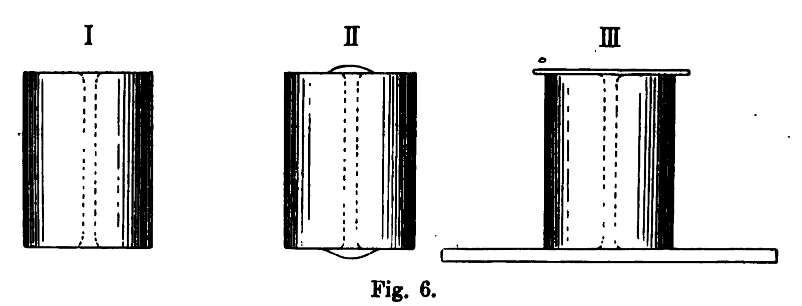


Fig. 6.

Wer über Abbes Spektralokular oder über Engelmann-Siedentopfs Mikrospektralphotometer verfügt, kann mittelst ähnlicher Kapillaren aus dunklem Glas Absorptionsspektren von kleinen Flüssigkeitsmengen beobachten. (Übungsbeispiel: Neodym- oder Praseodymlösung [1].)

Die meisten dieser Versuche können übrigens, allerdings unter Anwendung etwas grösserer Substanzmengen, mittelst des gewöhnlichen Spektralapparats ausgeführt werden. Die schwarzen Kapillaren werden horizontal und koaxial vor den Kollimator gebracht und daselbst mittelst eines passenden Stativchens festgehalten (das man am einfachsten am Kollimatorrohr selbst befestigt). Nach der

[1]) Die Oxyde können auch in Boraxperlen gelöst werden, doch sind, nebenbei bemerkt, die Spektren dann nicht ganz identisch mit jenen der wässerigen Lösungen. Bei der spektroskopischen Prüfung der Perlen blendet man das überschüssige Licht mittelst eines passenden Schirmes ab, den man

Füllung verschliesst man die Kapillaren beiderseits mittelst kleiner (3 mm Durchmesser) Deckgläser. Als Lichtquelle dient ein Nernststift, dessen Bild mittelst einer Sammellinse von grosser Brennweite (Brillenglas) auf die vom Spalt abgewendete Kapillarenöffnung projiziert wird.

An Stelle der Glasröhrchen kann man nach Dennstedt[1]) auch kleine Messingblöcke von 1—10 mm Höhe und einer Durchbohrung von 1—2 mm Durchmesser benutzen oder wohl auch nur schwarze Glasperlen von 4—7 mm Höhe, die an den Polen flach geschliffen werden.

Auf die übrigen Methoden der Spektroskopie kann hier nicht eingegangen werden, obwohl sie bekanntlich ein sehr wichtiges Gebiet der Mikroforschung darstellen. Es sei auf die Spezialwerke verwiesen und nur bemerkt, dass sich beim Nachweis von Metallspuren der Funke im allgemeinen der Flamme weit überlegen zeigt[2]).

C. Lichtbrechung; Bestimmung der Brechungsindices.

1. Optisch isotrope Körper[3]).

Irgend ein (farbloses) Objekt ist unter sonst gleichen Umständen um so besser zu sehen, je mehr sein Brechungsindex von dem des (farblosen) Mittels verschieden ist, das es umgibt. Daher sieht man

sich aus schwarzem Papier anfertigt. Noch einfacher ist es in vielen Fällen, das Präparat etwa in Pulverform oder als krystallinischen Lösungsrückstand kräftig zu beleuchten und das Spektroskop darauf zu richten. (Privatmitteilung von Hofr. Canaval, Klagenfurt.) Man sieht aus naheliegenden Gründen gleichfalls die Absorptionsspektra. Ein winziges Körnchen Neodymsalz kann auf diese Art z. B. identifiziert werden, wenn man es unter das Mikroskop bringt, mit konzentriertem Bogen- oder Sonnenlicht beleuchtet und die oben erwähnten Spektralvorrichtungen benutzt. Dabei kann auch ein Vertikalilluminator gute Dienste leisten. Damit der Objektträger nicht durch Reflexion stört, sorgt man durch Anbringung einer Unterlage für eine entsprechende Neigung.

[1]) Berl. Ber. 1911, S. 25.

[2]) Vergl. z. B. Gänge, Lehrb. d. angew. Optik i. d. Chemie (Braunschweig 1886) S. 233.

[3]) Vergl. Schröder van der Kolk, Z. anal. Chemie 37, 525. — Über Verfahren zur Bestimmung des Brechungsexponenten siehe noch z. B. Pauly, Z. f. w. Mikroskopie XXII, 344. Clerici, Chem. Zentralbl. 1909 I 1959; Viola, daselbst, 1910 I 1636; Mosenthal, daselbst 1907 II 687.

z. B. Kochsalzkörnchen in Luft sehr gut, in Weingeist schlechter und in Äthylenbromid fast gar nicht. Wir entnehmen daraus, dass Äthylenbromid und Kochsalz annähernd denselben Brechungsindex haben. Ist in einem solchen Fall der des einen Stoffs bekannt, so kann man auf den des anderen schliessen. Darauf beruht das „Einbettungsverfahren", bei welchem man die Aufgabe hat, eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, in welcher die Kanten des gegebenen Objekts unsichtbar werden[1]). Begreiflicherweise bedarf man einer grösseren Reihe von derartigen Flüssigkeiten. Da sie auf die zu prüfenden Stoffe nicht einwirken dürfen, so ist eine gewisse Auswahl erforderlich. Auch sollen die Vergleichstoffe einer derartigen Reihe möglichst so beschaffen sein, dass man je zwei Nachbarn miteinander mischen kann, damit sich die Zwischenwerte kontrollieren lassen. Schroeder van der Kolk empfiehlt folgende zwei Reihen:

Tabelle der Brechungsindices[2]).

I.	Brechungsindex	Spez. Gewicht	Siedepunkt	II.	Brechungsindex	Spez. Gewicht	Siedepunkt
Hexan	1,37	0,66	68°	Methylalkohol	1,32	0,81	66°
Heptan	1,39	0,71	98°	Wasser	1,34	1,00	100°
Cajeputöl	1,46	0,92	174°	Äthyläther	1,36	0,72	35°
Olivenöl	1,47	0,92	—	Äthylalkohol	1,37	0,81	78°
Rizinusöl	1,49	0,96	265°	Amylalkohol	1,40	0,83	132°
Benzol	1,50	0,89	80°	Chloroform	1,45	1,50	61°
Xylol	1,50	0,86	136°	Glycerin	1,47	1,26	290°
Buchenkernöl	1,50	0,92	—	Kreosot	1,54	1,06	200°
Zedernöl	1,51	0,98	237°	Anilin	1,60	1,04	183°
Nelkenöl	1,53	1,05	253°	Cadmiumborowolframat	1,70	3,60	—
Anisöl	1,56	0,99	220°	Kaliumquecksilberjodid	1,72	3,20	—
Bittermandelöl	1,60	1,04	180°	Bariumquecksilberjodid	1,79	3,59	—
Schwefelkohlenstoff	1,63	1,29	47°	Lösung von Quecksilberjodid in Anilin und Chinolin	2,20	—	—
α-Monobromnaphtalin	1,66	1,50	277°				
Methylenjodid	1,76	3,34	180°				
Phenylsulfid	1,95	1,12	272°				

[1]) Genau genommen sollten derartige Versuche bei ganz bestimmten Temperaturen und in homogenem Licht ausgeführt werden; für unsere Zwecke ist dies nicht notwendig.

[2]) Bolland (Monatsh. f. Chemie 31,387) benutzt ausser der Mehrzahl

Die Brechungsexponenten der Mischungen lassen sich nach der Mischungsregel berechnen, z. B. besitzt ein Gemenge gleicher Raumteile Hexan (1,37) und Heptan (1,39) den Exponenten 1,38. Damit man die betreffende Berechnung leicht vornehmen kann und beim Versuch nicht zu viel Flüssigkeit opfern muss, sind die spezifischen Gewichte angegeben. Die Flüssigkeiten sollen möglichst so kombiniert werden, dass die Flüchtigkeit der zu mischenden Stoffe nicht zu sehr verschieden ist, da sich sonst der Brechungsindex während des Arbeitens verändern kann. Aus diesem Grunde sind auch die beiläufigen Siedepunkte in die Tabelle aufgenommen.

Um zu erfahren, ob die Substanz, welche im Einbettungsmittel liegt, stärker oder schwächer bricht als dieses, stellt man bei möglichst enger Blendenöffnung (s. u. S. 33) das Mikroskop auf eine Kontur gut ein und hebt hierauf den Tubus: dabei schreitet ein feiner heller Lichtschein (die „Becke-sche Linie") parallel mit der Kante gegen die stärker lichtbrechende Substanz fort[1]).

Zur Übung kann man etwa Bariumnitrat und Natriumuranylacetat in Canadabalsam einlegen; das erste Salz bricht stärker, das zweite schwächer als der Balsam, man wird also den Lichtschein im ersten Fall gegen den Krystall, im zweiten gegen das Einbettungsmittel wandern sehen. (Etwa vorhandenes seitliches Licht wird durch Vorhalten der freien Hand abgeblendet.)

2. Optisch anisotrope Körper[2]).

Da ein Lichtstrahl, welcher in einen optisch anisotropen, d. h. nicht tesseralen Krystall eindringt, im allgemeinen in zwei Strahlen zerlegt wird, welchen demgemäss ein verschiedener Brechungsindex zukommt, so ist es unmöglich, vom Brechungsindex

---

der hier angeführten Stoffe noch Cymol (1,50), Pseudocumol (1,51), Monochlorbenzol (1,54), Nitrobenzol (1,55), Monobrombenzol (1,56), o-Toluidin (1,57), o-Anisidin (1,57), Monobromphenol (1,58), Bromoform (1,59), Chinaldin (1,61), Monojodbenzol (1,62), Chinolin (1,62) und Monochlornaphtalin (1,64). — Die Brechungsexponenten einzelner Stoffe, z. B. von Chinolin (Kley, Z. anal. Ch. 43, 160), verändern sich beim Aufbewahren und müssen daher von Zeit zu Zeit mittels des Refraktometers kontrolliert werden.

[1]) Ableitung dieser einfachen Regel s. z. B. Weinschenk, Polarisationsmikroskop S. 40.

[2]) Es ist nicht zu vermeiden, dass wir bei diesem Kapitel vorausgreifen und damit den Abschnitt über das polarisierte Licht zerteilen.

eines anisotropen Krystalls schlechthin zu sprechen. Das Einbettungsverfahren kann daher bei diesem nur bedingungsweise einwandfreie Resultate liefern, und zwar lehrt die Krystalloptik, dass dies möglich ist, wenn man polarisiertes Licht verwendet und den Brechungsexponenten auf bestimmte Richtungen im Krystall bezieht. Man erhält dann in den meisten Fällen zwei, manchmal drei Zahlen, welche oft in ausgezeichneter Weise zur Charakteristik des betreffenden Stoffes herangezogen werden können.

Wie in solchen Fällen zu verfahren ist, ergibt sich aus dem folgenden Versuch, welchen wir der unten zitierten Arbeit von P. D. C. Kley entnehmen. Man zerdrückt etwas Strychnin auf dem Objektträger, benetzt mit einem Tropfen α-Monobromnaphtalin und legt ein (kleines) Deckglas auf. Man bringt unter das Mikroskop, macht das Gesichtsfeld durch Einschaltung des oberen Nicols dunkel und bringt durch Drehen ein (Bruch-) Stückchen zum Verschwinden. Hierauf wird der obere Nicol ausgeschaltet und nachgesehen, ob das Objekt stärker oder schwächer bricht als das Einbettungsmittel. Ebenso verfährt man, nachdem man das Präparat um 90° gedreht hat. Auf diese Weise findet man, dass der Brechungsindex in der Richtung der Prismenkante grösser und senkrecht darauf kleiner ist als 1,66. Setzt man die Versuche mit anderen Flüssigkeiten fort, so findet man Gleichheit der Indices bei 1,73 und 1,63 [1]).

Bei diesen Versuchen ist möglichst paralleles Licht anzuwenden, d. h. der Kondensor auszuschalten und der Planspiegel zu benutzen.

D. Das Verhalten der Objekte im polarisierten Licht [2]).

1. Die Doppelbrechung.

1. Zum Studium der hierher gehörigen Erscheinungen soll das Mikroskop mit zwei Nicolschen Prismen und einem Gipsplättchen

[1]) Kley, Z. f. anal. Chemie 43, 160 (1904). Zahlreiche Bestimmungen dieser Art verdanken wir Bolland, Monatsh. f. Ch. 31, 387 (1910).

[2]) Es sei ausdrücklich betont, dass zum Verständnis der Polarisations-Erscheinungen das Studium entsprechender Spezialwerke erforderlich ist, von welchen wir z. B. Weinschenk, das Polarisationsmikroskop, Freiburg i. B. 1910, H. Ambronn, Polarisationsmikroskop, Leipzig 1892 erwähnen wollen, woselbst auch weitere Literatur zu finden ist. Wir müssen uns hier darauf beschränken, eine knappe Anleitung zum Gebrauch der

ausgerüstet sein. Der eine Nicol, „Polarisator“, befindet sich unter dem Objekttisch, der andere, „Analysator“, wird entweder zwischen Objektiv und Okular eingeschoben oder (drehbar) auf das letztere aufgesetzt. Die Gipsplatte kann ebenfalls an verschiedenen Stellen zugeschaltet, z. B. unmittelbar über dem Objektiv oder unter dem Analysator eingeschoben werden. —

Für die folgenden Versuche ist zunächst vorausgesetzt, dass die Beleuchtungslinse (der Kondensor) entfernt worden sei, d. h. dass mit sogenanntem parallelem Lichte gearbeitet werde.

Schalten wir zuerst die beiden Nicolschen Prismen ein und drehen wir das eine um die Achse des Instrumentes, so wechselt die Helligkeit des Gesichtsfeldes; wenn sie am grössten ist, nennt man die Stellung der Nicols „parallel“, wenn sie am kleinsten ist, „gekreuzt“. Wir wollen dabei noch die Annahme machen (die bei den meisten Instrumenten zutreffen wird oder sich leicht verwirklichen lässt), dass bei gekreuzten Nicols die Polarisationsebene des einen Nicols von vorn nach rückwärts verläuft und die des anderen von rechts nach links [1]). Bringt man zwischen die gekreuzten Nicols einen Krystall, so können zunächst zwei Fälle eintreten:

a) Das Gesichtsfeld bleibt dunkel; Krystalle, welche diese Eigenschaft in allen Lagen besitzen, werden einfach brechend genannt, sie gehören dem tesseralen System an (Kochsalz). Dasselbe Verhalten zeigen die amorphen Substanzen [2]).

b) Das Gesichtsfeld wird im allgemeinen durch den Krystall aufgehellt: der Krystall ist ein „doppelbrechender“; er kann nicht dem tesseralen, wohl aber irgend einem anderen Krystallsystem angehören. Es sind nun zwei Fälle möglich, welche darauf

---

Polarisationseinrichtungen für die Zwecke der Mikrochemie zu geben.

[1]) Um die Orientierung eines Nicols rasch festzustellen, kann man etwa folgenden Versuch ausführen; man bringt einige Nadeln von Anthrachinon in ein Tröpfchen Nitrobenzol, legt ein Deckglas auf und betrachtet unter dem Mikroskop bei Einschaltung des fraglichen Nicols (Analysator oder Polarisator). Wird das Objekt (oder der Nicol) gedreht, so verblassen die Nadeln, wenn ihre Längsrichtung mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfällt (bzw. auf dessen Polarisationsebene senkrecht steht), in der darauf senkrechten Lage treten sie kräftig hervor.

[2]) Es wird dabei angenommen, dass die Körper nicht etwa durch Druck oder Zug in dem Lichtbrechungsvermögen beeinflusst werden, wodurch eine Art künstlicher Doppelbrechung zustande kommen kann. Auch unter den

Bezug haben, dass sich die Krystalle dieser Art in bestimmten Lagen (in der Richtung der sogenannten „optischen Achsen") unter den bestehenden Voraussetzungen wie einfach brechende Körper verhalten, d. h. das Gesichtsfeld nicht aufhellen.

α) Es gibt im Krystall nur eine einzige Richtung, in welcher er zwischen gekreuzten Nicols nicht aufhellt: der Krystall ist „optisch einachsig", er gehört dann entweder dem hexagonalen oder dem tetragonalen System an. Die Richtung der optischen Achse stimmt in diesem Fall mit der der krystallographischen Hauptachse überein.

β) Es gibt im Krystall zwei Richtungen, welchen die erwähnte Eigenschaft zukommt: der Krystall ist „optisch zweiachsig", er gehört dem rhombischen, monoklinen oder triklinen System an.

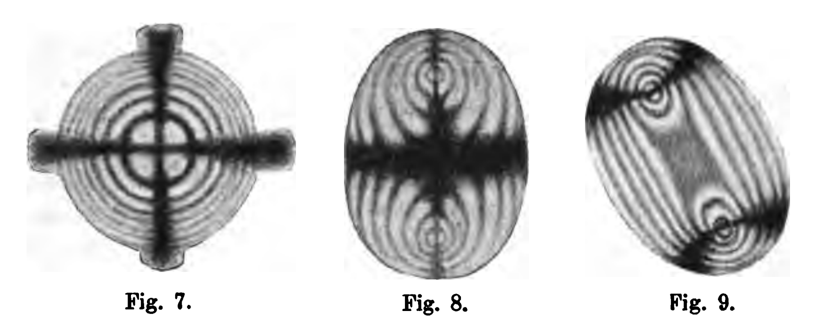


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Anmerkung. Die Unterscheidung eines optisch einachsigen von einem optisch zweiachsigen Krystall ist unter Umständen mittels „konvergenten polarisierten Lichtes" möglich. Wie in einem solchen Fall verfahren werden kann, ist aus folgendem Versuch ersichtlich: Man bringt über dem Polarisator einen Kondensor an, setzt ein möglichst starkes Objektiv ein und entfernt das Okular [1]) (die Nicols befinden sich in gekreuzter Lage). Sieht man jetzt durch den Tubus, so zeigen sich Interferenzfiguren, wobei wieder zwei typische Fälle in Betracht kommen:

1. Es erscheinen farbige konzentrische Kreisringe, durchschnitten von einem schwarzen Kreuz, dessen Balken sich beim Drehen des Präparats nicht trennen (Fig. 7). Es liegt ein optisch einachsiger Körper vor. Übungspräparat: Jodoform (käufl. Krystalle).

2. Man sieht kreisförmige oder elliptische farbige Ringe (Fig. 8) und ein schwarzes Kreuz, welches sich beim Drehen des Präparats in zwei Hyperbeln

---

Gespinstfasern findet man derartige, an die Doppelbrechung der Krystalle erinnernde Erscheinungen sehr häufig.

[1]) Vgl. z. B. Dippel, Z. f. w. Mikroskopie XVII, 145.

auflöst (Fig. 9). Es liegt ein optisch zweiachsiger Körper vor. Übungspräparat: Spaltstücke von Muskowit.

Sehr oft sieht man von diesen Achsenbildern nur einzelne Teile, z. B. bei den zweiachsigen Körpern nur einen Hyperblast mit den zugehörigen Ringen (oder wohl auch ohne dieselben). Übungspräparat: Spaltstücke von Rohrzucker.

Bei den mikrochemischen Reaktionen wird man verhältnismässig selten Gelegenheit zur Wahrnehmung von guten Achsenbildern haben.

Wir fügen noch hinzu, dass man ein schwarzes Kreuz (ohne farbige Ringe) auch bei Krystallaggregaten, die sich zwischen gekreuzten Nicols befinden, häufig zu sehen bekommt (Kugeln von Cerformiat u. v. a.). In diesem Fall ist ein Rückschluss auf die Anzahl der optischen Achsen nicht möglich.

2. Wir besprechen weiter noch einige Kennzeichen, welche einerseits die „Auslöschungsrichtungen“ betreffen, andererseits mit dem „Charakter“ der Doppelbrechung zusammenhängen.

Wenn man einen doppelbrechenden Krystall nach und nach in den verschiedenen Lagen zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, welche er einnimmt, während man dem Objekttisch allmählich eine volle Umdrehung gibt, so wird der Krystall meist in vier Lagen dunkel erscheinen, von welchen je zwei aufeinander senkrecht stehen. Man nennt diese Richtungen, in welchen sich der Krystall also wie ein einfach brechender verhält, die „Auslöschungsrichtungen“. Nun sind wieder zwei Fälle möglich:

a) Die gerade Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtung einer Krystallkante parallel läuft, bezw. auf ihr senkrecht steht, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „gerade“. Bei nadelförmigen Krystallen ist dieser Fall sehr häufig. Übungspräparat etwa Manganoxalat (zu erhalten durch Einlegen eines Körnchens Oxalsäure in einen Tropfen Manganchlorürlösung, vgl. Fig. 10).

b) Die schiefe Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtungen mit einer Krystallkante Winkel einschliessen, welche von 0^0 und 90^0 verschieden sind, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „schiefe“.

Auch hier werden gewöhnlich die Hauptkanten berücksichtigt, d. h. die, nach welchen der Krystall vorwiegend entwickelt ist. In diesem Sinne sagt man wohl auch kurz: „der Krystall“ habe gerade oder schiefe Auslöschung. Unter der „Aus-

löschungsschiefe“ versteht man den Winkel, welchen die Auslöschungsrichtung mit der fraglichen Krystallkante einschliesst. Übungspräparat für schiefe Auslöschung: Natriumchloroplatinat, vgl. Fig. 11.

3. Zu weiterer Charakteristik der doppelbrechenden Krystalle benützt man das Gipsplättchen. Dieses ist von einer solchen Dicke und Orientierung, dass es zwischen gekreuzten Nicols eine ganz bestimmte Interferenzfarbe, das „Violett erster Ordnung“ zeigt, welche die Eigentümlichkeit besitzt, dass sie sehr leicht in andere Farben übergeht, wenn auch nur ganz schwach doppelbrechende Krystalle zusammen mit dem Gipsplättchen betrachtet werden. Die Farben, welche hierbei entstehen, sind entweder „Additionsfarben“ oder „Subtraktionsfarben“,

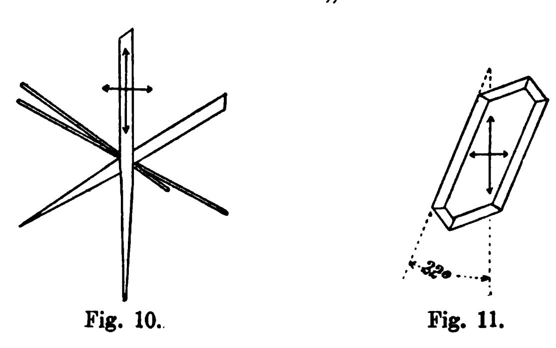


Fig. 10. Fig. 11.

d. h. das Objekt wirkt auf das polarisierte Licht entweder im selben Sinne wie das Gipsplättchen (Addition) oder im entgegengesetzten (Subtraktion).

Um das Maximum der Wirkung zu erzielen, werden die Krystalle in einer Lage geprüft, welche sich um 45° von derjenigen unterscheidet, bei welcher Auslöschung stattfindet; man dreht also zuerst den Objekttisch bis zum Dunkelwerden des Krystalls und hierauf noch um 45°.

Um ferner das Manipulieren mit der Gipsplatte und ihre Orientierung kennen zu lernen (welche bei verschiedenen Instrumenten eine verschiedene sein kann), breitet man am Objektträger etwa 10 mg einer 1%igen Harnstofflösung zu einem Tropfen von 6—7 mm Durchmesser aus und lässt eindunsten. Es hinterbleibt ein Aggregat von Nadeln, welche so unter das Mikroskop gebracht werden, dass eine bestimmte Gruppe „unter + 45°“

orientiert erscheint, d. h. bei umgelegtem Tubus von links unten nach rechts oben streichen würde. Die Harnstoffkrystalle werden nun zwischen gekreuzten Nicols verschiedene Farben zeigen, die dickeren weiss oder farbig, die dünneren weiss oder grau. Es wird nicht schwer sein, eine Gruppe von grauen Krystallen in der angegebenen Weise ins Gesichtsfeld zu bringen. Wird nun das Gipsplättchen zugeschaltet, so wechseln die Farben und zwar werden die grauen (dünnen) Krystalle nun entweder gelb oder blau; ersteres ist die Subtraktions-, letzteres die Additionsfarbe. Bei einer Drehung des Objekts oder des Gipsplättchens um 90° schlagen die Farben in die komplementären um.

Da sich, wie erwähnt, bei Entstehung der blauen Farbe die Wirkungen von Krystall und Gipsplatte addieren, da ferner in der Harnstoffsäule die sog. Richtung der grösseren Geschwindigkeit senkrecht zur Säulenachse steht, so können wir (falls dies nicht schon von seiten des Optikers geschehen ist) an der Fassung des Gipsplättchens ein- für allemal eine Marke anbringen, welche diese Richtung angibt. Sie wird konventionell mit „$\mathfrak{a}$" bezeichnet, während man der darauf senkrecht Stehenden die Bezeichnung „$\mathfrak{c}$" beilegt.

Anmerkungen. 1. In den mikrochemischen Werken von H. Behrens sind Krystalle, welche sich dem Gipsplättchen gegenüber wie Harnstoff verhalten, kurz als „positiv doppelbrechend" bezeichnet, jene, welche das entgegengesetzte Verhalten zeigen, werden „negativ doppelbrechend" genannt. Da die Krystalloptik diese Bezeichnungen in einem etwas andern Sinne benützt, wollen wir sagen: „**zeigt in der Längsrichtung Additions-(Subtraktions-) farbe**", welche Bezeichnung keinen Anlass zu Missverständnissen geben kann.

2. Das Gipsplättchen gestattet auch, wie schon angedeutet, die Auffindung eines geringen Grades von Doppelbrechung, da eine kleine Verschiedenheit im Farbenton leichter vom Auge erkannt wird, als der entsprechende kleine Helligkeitsunterschied.

3. Die Polarisationseinrichtung des Mikroskops dient endlich u. a. zur Erkennung des Pleochroismus (auch „Di"- bezw. „Trichroismus" genannt). Man versteht darunter kurz gesagt die Verschiedenheit der Farbe in den verschiedenen Richtungen eines Krystalls. Diese Verschiedenheit kann erkannt werden, wenn man den Krystall bei ausgeschaltetem Analysator (Polarisator) mittels des Objekttisches über (unter) dem Polarisator (Analysator) dreht. Natürlich kann auch der Krystall fix bleiben und der eine Nicol gedreht werden. Bei sehr kleinen Kryställchen ist dies zweckmässiger, weil das Auge Veränderungen am ruhenden Objekt leichter wahrnimmt. Die beiden Farben, welche den in Betracht kommenden Richtungen entsprechen, gelangen

hierbei nacheinander zur Beobachtung. — Übungspräparate: Kupferacetat (blau-grün), Yttriumplatincyanür[1]) (orange-hellviolett), Verbindung von Chloranil und Dimethylanilin (tiefblau-hellgrau), Herapathit (gelb oder farblos — schwarz oder braunviolett). Das von oben bezw. von der Seite auf das Objekt auffallende Licht ist bei diesen Versuchen durch Vorhalten der Hand abzublenden. — Der Pleochroismus ist eine sehr häufige Erscheinung; sie wird aber für unsere Zwecke nur dann zur Charakteristik herangezogen, wenn sie in hervorragendem Masse vorhanden ist.

4. Es kommt vor, dass ein Krystall in jeder Lage, die man beim Drehen des Objekttisches erzielen kann, aufhellt; der Grund kann ein verschiedener sein, z. B. kann Zwillingsbildung vorliegen (ein Fall, welcher bei Koffein vorkommt).

Um Anhaltspunkte für das Krystallsystem zu gewinnen, seien schliesslich die folgenden Merkmale erwähnt, welche wir der „Anleitung zum Bestimmen der Mineralien" von Fuchs-Brauns[2]) entnehmen:

„1. Alle Krystalle bleiben bei gekreuzten Nicols in jeder Lage dunkel; sie sind einfach brechend, **regulär** (Cäsiumalaun).

2. Die meisten Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig und besitzen gerade Auslöschung, einzelne bleiben in allen Lagen dunkel; sie sind doppelbrechend und optisch einachsig. Man hat weiter den Umriss der dunkel bleibenden Krystalle zu beachten:

a) der Umriss der dunkel bleibenden Krystalle ist vierseitig (oder achtseitig), quadratisch, die Krystalle sind **quadratisch** [tetragonal] (Calciumoxalat);

b) der Umriss ist sechsseitig, die Krystalle sind **hexagonal** (Kieselfluornatrium);

c) der Umriss der dunkel bleibenden Krystalle ist dreiseitig, die Krystalle sind **rhomboedrisch** (Natronsalpeter);

3. alle Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig, sie sind optisch zweiachsig:

a) alle besitzen gerade Auslöschung, sie sind **rhombisch** (Chlorblei);

b) die meisten besitzen schiefe, einige gerade Auslöschung, sie sind **monoklin** (Gips);

c) alle Krystalle zeigen schiefe Auslöschung, sie sind **triklin** (Kupfervitriol)."

---

[1]) Schönes Projektionsobjekt!

[2]) Giessen 1907. S. 71.

Genauere Feststellungen müssen dem Krystallographen überlassen werden. Vgl. noch F. E. Wright, Z. anorg. Ch. 68, 396 ff.

2. Die Zirkularpolarisation

soll, obwohl man ihr Auftreten bekanntlich auch bei Krystallen (z. B. Quarz) beobachtet, hier nur soweit berücksichtigt werden, als sie für optisch-aktive Flüssigkeiten in Betracht kommt. Man kann in den gebräuchlichen Apparaten, welche zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens verwendet werden, leicht noch recht kleine Flüssigkeitsmengen benutzen, wenn man sich nur entsprechend enger Röhren bedient.

1. Verfügt man über etwa 0,2 cm^3 Flüssigkeit, so verwendet man die Emil Fischersche Einrichtung[1]), welche das Arbeiten mit dem Lippichschen Halbschatten-Apparat mit dreiteiligem Feld gestattet. Man benützt Röhrchen, welche 5 oder 10 cm lang sind, 1,5 mm Lumen besitzen, ca. 0,1—0,2 cm^3 fassen und welche sich in den Polarisationsapparat unmittelbar einlegen lassen. Die Röhren sind aus farblosem Glas verfertigt, aber in eine Hülle aus Hartgummi eingelassen, so dass kein Licht seitlich eindringt[2]). Sie haben den grossen Vorteil, dass viele trübe Lösungen, die anfänglich ganz undurchsichtig sind, sich beim ruhigen Lagern des Rohres durch Sedimentierung noch klären, was bei eigentlichen Kapillarröhrchen nicht der Fall ist.

Wesentlich ist die Beleuchtung. Emil Fischer verwendet eine Nernst-Lampe, deren Licht durch ein Prisma zerlegt wird; nur der gelbe Teil wird benutzt und die Beleuchtungsvorrichtung ist fest montiert, damit keine willkürliche Verschiebung durch ungeschickte Beobachter eintritt.

Die Ablesungen fallen sehr scharf aus, bei einiger Übung beträgt der Fehler selten mehr als $0{,}02^0$. Als Pyknometer benutzt Emil Fischer ein Gefäss von der gewöhnlichen Form, das aber auch nur 0,1 cm^3 fasst. Es ist nebenstehend (Fig. 12) in natürlicher Grösse abgebildet. Das grössere Gefässchen (Fig. 13) dient zum Abwägen der Flüssigkeit und zur Bereitung der Lösung, wobei man mit einer Platinöse umrührt. Die Überführung der Lösung in das Pyknometer oder in das Polarisationsrohr geschieht

---

[1]) Sitz.-Ber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. W. 1908, XXVIII, physik.-math. Kl. S. 552. Berl. Ber. 44, 129.

[2]) Bezugsquelle: Schmidt und Haensch, Berlin.

mittels einer kapillar ausgezogenen Röhre, die bis zum Boden des Polarisationsrohres reicht. Die Wägungen müssen auf 0,05 mg richtig sein.

2. Soll mit noch kleineren Quantitäten gearbeitet werden, so sind die bei den spektroskopischen Versuchen erwähnten Kapillaren aus dunklem Glas[1]) zu benutzen, welchen man einen Durchmesser von 0,4—0,5 mm und eine Länge von 5 oder 10 cm gibt. Dabei kann allerdings der Polarisationsapparat mit dreiteiligem Feld nicht verwendet werden, wohl aber lässt sich mit dem Wildschen Polaristrobometer ganz gut arbeiten. Die Kapillarröhren werden mittels Gummistopfen (kurze Stücke starkwandigen Schlauchs) in ein weiteres „Schutzrohr" eingesteckt

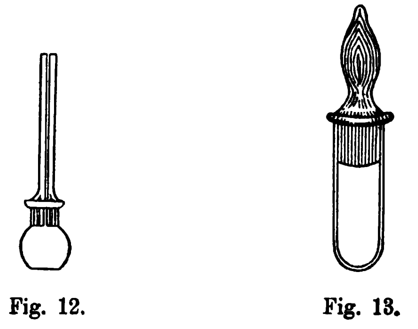


Fig. 12. Fig. 13.

(Fig. 14), welches man so aussucht, dass es möglichst knapp in das sonst zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Rohr passt. Zum Abschluss der Kapillarröhren dienen runde Deckgläser von 3 mm Durchmesser, welche infolge Adhäsion haften. Die Lichtquelle kann ein gewöhnlicher Spektralbrenner (z. B. nach Riesenfeld) sein, wenn man die kurze Kapillare verwendet. Bei Benützung der längeren ist Bogenlicht vorzuziehen; man projiziert entweder mittels eines Brillenglases den positiven Krater auf die Eintrittsöffnung des Apparates und schaltet ein rotes Glas dazwischen oder benützt Kohlenstäbe, welche durch Einlegen in konz. Kochsalzlösung im Vakuum entsprechend vorbereitet worden sind. Die Genauigkeit der Resultate ist gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren kaum als eine geringere zu bezeichnen. — Zur

[1]) **Donau, Monatsh. f. Ch. 29 (1908) S. 333. — Bezugsquelle: Carl Zeiss, Jena.**

Bestimmung der Dichte müsste in diesem Fall das Verfahren v. Wartenbergs (vergl. S. 18) benützt werden.

Bei der Füllung der Kapillaren ist, wie schon bemerkt, darauf zu achten, dass sich keine Luftbläschen darin bilden, welche den Versuch verderben. Am einfachsten verfährt man in folgender Weise (vergl. Fig. 14): Man bringt eine Spur Vaselin auf die eine Basis der Kapillare, etwa in die Mitte zwischen Rand und Bohrung und legt nun das oben erwähnte Deckgläschen auf;

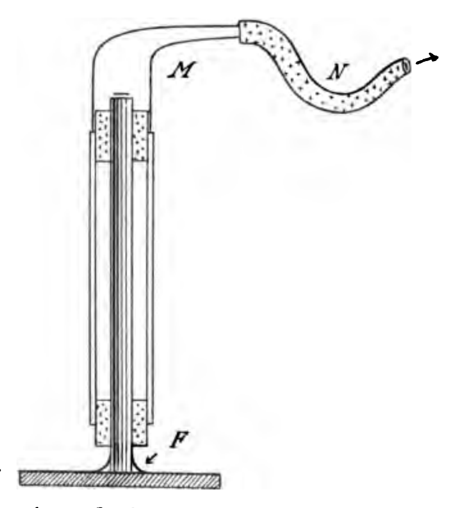


Fig. 14.

nach leichtem Druck mag das Vaselin ein Drittel der Berührungsfläche von Deckglas und Kapillare ausfüllen. Hierauf steckt man die Röhre *M* über das so adjustierte Ende der Kapillare, senkt das andere Ende in den z. B. auf einem Objektträger befindlichen Tropfen *F* und saugt mittels des Schlauches *N* vorsichtig so lange, bis die Flüssigkeit das Deckglas berührt. Hierauf wird die Kapillare vom Objektträger abgehoben und auf der Unterseite mit einem zweiten Deckgläschen verschlossen. Übungspräparat: Rohrzuckerlösung.

2. Teil.

Die mikrochemische Analyse im allgemeinen.

Entwickelung und Ziele der qualitativen mikrochemischen Analyse[1]).

Die Anfänge der mikrochemischen Analyse werden auf Harting und Bořický zurückgeführt. Von ersterem ist 1866 über das Mikroskop ein Werk erschienen, in dem mehrere krystallinische Niederschläge[2]) beschrieben werden, Bořickýs Abhandlung stammt aus dem Jahre 1877 und führt den Titel: „Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse“ [3]). Der Autor lässt namentlich gasförmige Reagenzien oder flüchtige Flüssigkeiten, wie Fluorwasserstoff, Chlor, Kieselfluorwasserstoff und Schwefelammonium auf Mineralien und deren Dünnschliffe einwirken; er beschreibt die gewonnenen krystallinischen Abscheidungen und benützt insbesondere die Fluorosilicate zum Nachweis von K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Fe und Mn.

Im Jahre 1881 erschien eine kleine Abhandlung von Reinsch[4]), in welcher einige mikrochemische Reaktionen beschrieben werden, ferner publizierte Aug. Streng in Giessen in den achtziger Jahren mehrere einschlägige Arbeiten[5]); er hatte schon im Jahre 1876 mikrochemische Beobachtungen mitgeteilt und empfiehlt nun die mikrochemische Analyse als schätzbares Hilfsmittel bei der Untersuchung der Mineralien, besonders bei der Lötrohranalyse. Weiters ist an dieser Stelle auf zahlreiche

---

[1]) Vgl. Carnot, Traité d'Analyse I, 144; P. D. C. Kley, „De Microchemie“, Antrittsrede (holländisch), Rotterdam 1905.

[2]) Z. B. Gips, Natriumfluorosilikat.

[3]) S. A. aus dem Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen, Prag 1877.

[4]) Berl. Berichte 14, 2325 [1881].

[5]) Berichte der Oberhessischen Gesellschaft f. Natur- und Heilkunde 22, 258, 260 [1883]; 24, 56, 58 [1886]; 25, 110 [1887]; Mikrochemische Reaktionen, S. 68—108 in Fuchs-Brauns, Anl. z. Bestimmen d. Mineralien, Giessen 1898; Berl. Berichte 18, 3, 84 [1885].

Arbeiten von O. Lehmann[1]) aufmerksam zu machen, welche Ende der siebziger und Anfang der achtziger Jahre erschienen sind. Wenn Lehmann auch vielleicht nicht in erster Linie mikrochemische Zwecke im Auge gehabt hat, so finden sich doch vielfache Hinweise auf die Möglichkeit einer Verwertung seiner Methoden zu analytisch-chemischen Zwecken und bei einer grossen Reihe von Stoffen werden die optischen und krystallographischen Merkmale in trefflicher Weise zur Charakteristik verwertet. Im Jahre 1885 gab Haushofer, der schon vorher mehrere Abhandlungen mikrochemischen Inhalts[2]) veröffentlicht hatte, seine „Mikroskopischen Reaktionen" [3]) heraus, welchem Werk bereits die Tendenz zugrunde liegt, alle Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse zu ziehen, eine Tendenz, die auch in dem französischen Werk von Klement und Renard[4]), das um ein Jahr später erschien, zum Ausdruck kommt.

Die grösste Förderung und Ausgestaltung erfuhr die mikrochemische Analyse durch Theodor Heinrich Behrens, welcher bereits in den Jahren 1881 und 1885 die Prinzipien ausgesprochen hatte, deren allgemeine Verbreitung durch eine hervorragende Reihe späterer Publikationen [5]) erfolgte.

In bezug auf die „Erkennungsformen", d. h. auf die Stoffe, welche bei den mikrochemischen Reaktionen zur Wahrnehmung gelangen, stellt Behrens das Prinzip auf: es müsse ihrem chemischen Verhalten die erste Rolle zugesprochen werden, der Form die zweite und den optischen Eigenschaften die dritte[6]). Dabei sollen vor

[1]) Z. f. Krystallogr. 1, 43, 97 (1877); 4, 609 (1880); 5, 472 (1881); 6, 48, 580; 8, 433; 10, 1 u. v. a. namentlich das „Krystallisationsmikroskop" desselben Verfassers (Braunschweig 1910); vgl. ferner W. Ostwald, Z. ph. Ch. 18, 691; K. Schaum, Sitz.-Ber. der Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. 5, 9 (Marburg 1898) u. D. Vorländer, Berl. Ber. 40, 1429.

[2]) Sitz.-Ber. der Bayr. Akademie 1884, 690 (Berl. Berichte 18, 3, 238 [1885]); 1883, 436 (Berl. Berichte 17, 3, 182 [1884]).

[3]) Vieweg, Braunschweig.

[4]) Réactions microchimiques a crystaux . . . Bruxelles 1886.

[5]) Es sind dies namentlich eine grössere Abhandlung in der Zeitschr. f. anal. Chemie (Bd. 30 S. 125), ferner die beiden Auflagen der „Anleitung zur mikrochem. Analyse" (anorg. Stoffe, Hamburg und Leipzig 1894 und 1899) die „Anleitung zur mikrochem. Analyse organ. Stoffe" (daselbst, 1895—1897), die „Mikrochemische Technik" (daselbst, 1900), das Werk „Mikroskopisches Gefüge der Metalle und Legierungen", ferner eine Reihe von kürzeren Abhandlungen.

[6]) Anleitung S. 4 ff.

allem solche Verbindungen ausgewählt werden, die ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und ein möglichst grosses Molekularvolumen besitzen. Auf dieser Grundlage trachtet Behrens dreierlei zu erreichen: den geringsten Aufwand an Substanz und Zeit und die grösstmöglichste Sicherheit in den Resultaten.

Wir dürfen hinzufügen, dass die Erkennungsformen möglichst charakteristische Krystalle bilden sollen und solche, deren Formen nicht allzu sehr vom Milieu und den sonstigen Entstehungsbedingungen abhängen.

a) Was zunächst die Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktionen anlangt, so ist sie häufig grösser als dies vom Analytiker gewünscht wird. Oft genügen Tausendstel, oft Millionstel eines Milligramms. Auf den Nachweis von so kleinen Stoffmengen für sich allein wird man, worauf namentlich Schoorl[1]) aufmerksam gemacht hat, selten angewiesen sein. Wohl aber kann ein solcher Nachweis dann Interesse beanspruchen, wenn zugleich grosse Mengen anderer Substanzen zugegen sind. Es ist daraus ersichtlich, dass neben der absoluten Empfindlichkeit noch eine andere Grösse sehr in Betracht kommt, die Zahl nämlich, welche angibt, neben wie viel Teilen einer „Verunreinigung" ein Teil der zu suchenden Substanz noch aufgefunden werden kann. Schoorl hat diese Zahl das „Grenzverhältnis" genannt.

b) Als zweite Forderung stellt Behrens „ein Minimum von Zeit" hin[2]). Man soll Reaktionen von trägem Verlauf ausschliessen, ebenso solche, welche längere Vorbereitungen erfordern. Natürlich darf man bei diesem Bestreben nicht mit dem nächsten Punkt in Widerspruch geraten.

c) Endlich wird als Vorzug der mikrochemischen Methoden ihre Zuverlässigkeit hervorgehoben, — ein Verlangen, das zwar selbstverständlich ist, aber doch nicht nachdrücklich genug gestellt werden kann. Beim mikrochemischen Arbeiten spielt die Veranlagung des Analytikers eine grosse Rolle. Behrens hat bei seiner enormen Übung und Erfahrung manches leicht und

---

[1]) Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Z. f. anal. Chemie, **46**, 658; **47**, 209, 367, 729; **48**, 209, 401, 593, 665; auch als Separatabdruck erschienen: Wiesbaden 1909.

[2]) vgl. Schoorl, l. c.

sicher ausgeführt und im mikroskopischen Bild manches spielend unterschieden, was anderen nicht immer gelingt.

Man kann das Behrenssche System das der Krystallfällungen nennen; seine Berechtigung ist evident, da ja (in der leblosen Welt) der Krystall als das Individuum im besten Sinne des Wortes eine Summe von Eigenschaften in sich vereinigt, welche zur Kennzeichnung einzelner Stoffe hervorragend berufen erscheinen.

Behrens hat seine Methoden auch zu Trennungen kombiniert, welche freilich für den Fall noch nicht möglich sind, dass ein unbekanntes Gemisch vorliegt, in dem alle wichtigen Elemente vertreten erscheinen. Schoorl wendet deshalb die mikrochemische Analyse nur zur Gruppentrennung und zur Identifizierung des einzelnen Ions an, d. h. er kombiniert sie mit dem gebräuchlichen Verfahren.

Man kann noch einen Schritt weitergehen und sich überhaupt bemühen, die bekannten und bewährten Methoden der analytischen Chemie auf möglichst kleine Stoffmengen zu übertragen; man wird hierbei finden, dass die Grenze oft nur durch die Manipulationsmöglichkeit gegeben ist, denn die Beobachtungsmöglichkeit ist unter Anwendung passender Behelfe eine sehr weitgehende. Farbstoffe und Niederschläge können auf Gespinstfasern fixiert werden und zur Filtration von kleinen Niederschlagsmengen gibt es eine Reihe von Methoden, die bald besprochen werden sollen. Ist das einzelne Element auf diese Weise in eine reine „Erkennungsform“ übergeführt, so kann es als Krystallfällung noch weiter sicher identifiziert werden. Eine solche Kombination der Methoden gestattet ein exaktes Trennen, verhindert die Möglichkeit einer gegenseitigen, störenden Beeinflussung der Bestandteile und stellt infolgedessen an die Erfahrung des Analytikers geringere Anforderungen[1]).

Die Anwendung der Gespinstfasern.

Viele charakteristische Verbindungen, wie Lackmus, Ferrocyankupfer, Berlinerblau, ferner die Veränderung, welche der Curcumafarbstoff durch die Borsäure erfährt, endlich die Sulfide vieler

[1]) Man vergleiche hierzu vielleicht auch die Worte von S. Hoogewerff, mit welchen er die Behrenssche Anleitung einführte.

Schwermetalle können in der mikrochemischen Analyse verwertet werden, wenn man sie in passender Weise auf Gespinstfasern fixiert. Dadurch wird erreicht, dass sich das Präparat bequem aus einem Reagens ins andere bringen lässt und weiters, dass die charakteristischen Färbungen infolge der Verteilung auf einen grösseren Raum oft besser beurteilt werden können als bei unmittelbarer Betrachtung unter dem Mikroskop. Ein Teil der hierher gehörigen Reaktionen wird im zweiten Buch behandelt werden, an dieser Stelle wollen wir uns beschäftigen mit dem

Nachweis der Wasserstoff- und Hydroxylionen mittels Lackmusseide[1]).

Um den Lackmusfarbstoff in eine für die mikrochemische Analyse geeignete Form zu bringen, kocht man käuflichen Lackmus mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser, filtriert, übersättigt das Filtrat siedend mit Schwefelsäure, bringt gereinigte Seide [2]) etwa 30 Minuten lang in das heisse Bad und wäscht sie schliesslich in fliessendem Wasser, wo die rein rote Farbe bald einen Stich ins Violette erhält. Nach dem Trocknen wird das Präparat, die „rote Lackmusseide", im Dunklen aufbewahrt.

Behufs Herstellung der „blauen Lackmusseide" übergiesst man die rote mit wenig Wasser, setzt vorsichtig stark verdünnte Lauge zu, spült rasch einmal mit destilliertem Wasser ab, presst zwischen Papier und trocknet. Da die so gewonnene blaue Seide ihren Farbstoff beim Auswässern nach und nach verliert, darf sie nur in solchen Fällen benützt werden, wo sehr kleine Flüssigkeitströpfchen zur Anwendung gelangen. Für weniger schwierige Fälle dient eine blaue Seide, welche aus der roten durch Einlegen in Bleiessig und nachheriges Waschen gewonnen worden ist.

Die Prüfung auf die Reaktion einer Lösung wird folgendermassen durchgeführt: Man befestigt einen gefärbten einzelnen Kokon-(Doppel-)Faden an einem Wachsstückchen, schneidet ihn mit einer scharfen Schere so ab, dass ein etwa zentimeterlanger Teil frei bleibt, zieht diesen behufs Reinigung durch einen Tropfen Alkohol hindurch und überzeugt sich mittels des Mikroskops von

[1]) Monatsh. f. Chemie 22, 670 (1901) u. 23, 76 (1902).

[2]) Die Reinigung der Rohseide geschieht durch Kochen mit Seifenlösung und Auswaschen.

der tadellosen Beschaffenheit des Endstückes. Von der Flüssigkeit, deren Reaktion festgestellt werden soll, wird ein Tröpfchen von etwa 0,05 mg auf eine passende Unterlage gebracht und in dessen Mitte das Ende des Kokonfadens etwa lotrecht eingetaucht, damit es während des Verdunstungsprozesses der Wirkung der sich konzentrierenden Lösung ausgesetzt ist. Sehr bequem erweist sich hierbei ein Präparierstativ, bei welchem man einen ⅃-förmigen Glasstab leicht einklemmen kann, der am unteren Ende Wachsklötzchen und Kokonfaden trägt; man kann aber auch das Wachsklötzchen am Objektträger festkleben, wie Figur 15 zeigt.

Nach dem Eindunsten des Tropfens, das, wie gesagt, an der Spitze des Fadens vor sich gehen muss, wird das zu prüfende Ende nochmals unter das Mikroskop gebracht, eventuell wieder abgeschnitten und damit für einen folgenden Versuch bereit gemacht. Um vom Alkaligehalt des Glases unabhängig zu sein, über-

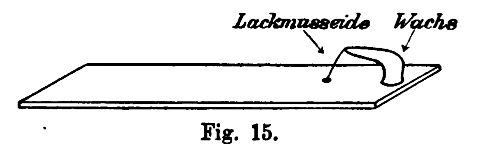


Fig. 15.

zieht man den Objektträger mit (neutralem) Paraffin oder benützt Quarz als Unterlage.

Die Prüfung der Färbung geschieht bei etwa 150 facher Vergrösserung; selbstverständlich ist Kondensorbeleuchtung anzuwenden; Tageslicht ist jeder künstlichen Lichtquelle vorzuziehen.

Empfindlichkeitsgrenze: für rote Lackmusseide 0,0003 μg Natriumhydroxyd, für blaue Lackmusseide 0,0005 μg Salzsäure, für Bleioxydlackmusseide 0,001 μg Salzsäure.

Anmerkungen: 1. Wo es sich um einigermassen grössere Mengen von Alkali oder Säure handelt, z. B. um Tausendstelmilligramme (und weniger), wird man mit fein zugespitzten schmalen Streifchen guten Lackmuspapiers oder mit empfindlicher Tinktur völlig auskommen.

2. Zu Projektionsversuchen empfiehlt sich die Lackmusseide nicht. Will man an einem Präparat die Fadenfärbung mittels Säure zeigen, so kann etwa ein mit Helianthin gefärbtes (weisses) Kopfhaar benutzt werden, dessen Ende mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht worden ist.

Die Behandlung von kleinen Niederschlagsmengen.

1. Das **Abschleppen** besteht in der Trennung der Lösung vom Niederschlag auf einem und demselben Objektträger: man

nimmt die Fällung in einer Ecke vor, lässt absetzen und bewirkt hierauf durch vorsichtiges Neigen des Objektträgers und durch passendes Manipulieren mit der Platinnadel, dass sich die über dem Niederschlag befindliche Lösung in einer anderen Ecke des Objektträgers ansammelt. Das Verfahren ist leider nicht bei allen Niederschlägen anwendbar, mitunter, z. B. bei Eisen- oder Magnesiumhydroxyd, ist man sogar gezwungen, Lösung nebst Niederschlag eintrocknen zu lassen und erst darnach mit Wasser aus-



Fig. 16.

zuziehen[1]). Im allgemeinen empfiehlt sich das Abschleppen bei schweren, grobkrystallinischen oder grobflockigen Niederschlägen, ferner namentlich bei solchen, die am Glase haften. Will man ohne jedes Probieren verlässliche Resultate erhalten, so ist die Trennung mittels Zentrifuge oder Filter vorzuziehen.

2. **Das Ausschleudern (Zentrifugieren).** Für mikrochemische Zwecke genügen kleine Laboratoriumszentrifugen (Fig. 16),

[1]) Behrens Anleitung S. 21.

welche für Handbetrieb eingerichtet sind. Gewöhnlich lassen sie sich mit zweierlei Geschwindigkeit in Gang setzen, z. B. mit etwa 2000 und mit 6—10 000 Umdrehungen in der Minute. Den Apparaten sind Aufsätze beigegeben, von welchen der eine für Proberöhrchen von ca. 15 cm^3 Inhalt bestimmt ist, während der andere feine Kapillarröhren aufnimmt, die für Blutuntersuchungen dienen und für uns nicht weiter in Betracht kommen. Für die gleich zu erwähnenden kleinen Eprouvetten, für die Spitzröhrchen und für die Kapillaren ist kein besonderer Aufsatz erforderlich; man kann sie, in Papier oder Watte eingewickelt, in die grossen Proberöhren einsetzen; wer aber viel damit arbeitet, wird gut tun, sich einen zweiten Aufsatz für kleine Proberöhrchen anfertigen zu lassen (vgl. Fig. 16). Sehr empfehlenswert ist ein Mantel aus Stahlblech, welcher zur Vermeidung von Unfällen über den eigentlichen Schleuderapparat gestülpt wird.

a) Zur Aufnahme grösserer Flüssigkeitsmengen dienen die dem Apparat beigegebenen Probierröhren, welche im unteren Teil verjüngt sind. Hat sich der Niederschlag nach dem Ausschleudern in der Spitze gesammelt, so führt man ihn mittels eines Kapillarröhrchens in ein kleineres Proberöhrchen über, in welchem er ein- bis dreimal durch Dekantieren (und Zentrifugieren) gewaschen wird.

Kleinere Flüssigkeitsmengen kommen natürlich von vornherein in entsprechend kleine Röhren, die im Minimum etwa 1 cm^3 Fassungsraum, bezw. 6—7 mm inneren Durchmesser und 40 mm Höhe besitzen. Man gibt ihnen teils die Form gewöhnlicher Proberöhrchen, teils verjüngt man sie in der unteren Hälfte, so dass sie in eine stumpfe Spitze auslaufen („Spitzröhrchen“, siehe Figur 27 auf S. 138). Zum Abziehen der klaren Lösung kann auch ein kapillares Heberchen dienen (welches sich von selbst füllt). Wurde bloss ein Tropfen zentrifugiert, so ist ein gerades Kapillarröhrchen zweckmässiger: man senkt dasselbe vorsichtig in den Tropfen und lässt die Flüssigkeit bis zur Steighöhe eintreten. Durch allmähliches Neigen von Kapillare und Probierröhrchen wird man nach und nach mehr oder weniger den ganzen klaren Teil vom Niederschlag trennen; ersterer wird dann eventuell in ein zweites Probierröhrchen ausgeblasen. — Ausser einer grösseren Zahl von gläsernen Spitzröhrchen und Kapillaren soll man auch einige wenige aus

durchsichtigem Quarzglas[1]) vorrätig halten. Es braucht nicht bemerkt zu werden, dass die kleinen Proberöhren zu den meisten Manipulationen benützt werden können, die der Gang der chem. Analyse erfordert. An Stelle des Kochens über freier Flamme empfiehlt sich das Erhitzen im Wasserbad, da im ersteren Fall leicht der ganze Inhalt des Röhrchens mit einem Mal heraus-

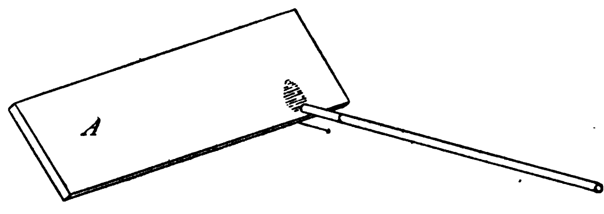


Fig. 17.

geschleudert wird. Die gläsernen Kapillaren werden durch Ausziehen eines sorgfältig gereinigten Rohrs erhalten und nach dem Gebrauch weggeworfen. Ihre Länge mag 25 cm, ihr Durchmesser ca. 1 mm betragen.

b) Für recht kleine Flüssigkeitsmengen empfehlen wir folgendes Verfahren. Man bringt dieselben vom Objektträger *A* (Fig. 17) in eine Kapillare von der eben angegebenen Weite und

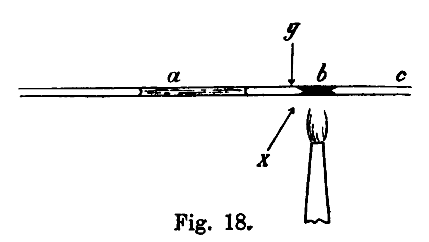


Fig. 18.

ca. 10 cm Länge, spült nötigenfalls mit ein oder zwei Tröpfchen Wasser nach und schmilzt hierauf über dem Mikroflämmchen zu, wie es Fig. 18 zeigt (*a* Flüssigkeit, *b* zusammengeschmolzene Stelle). Der Teil *c* erhält hierauf durch Abschneiden eine Länge von 1—$1^1/_2$ cm, der übrige Teil ist so zu bemessen, dass das Röhrchen gut zentrifugiert werden kann. Nach dem Ausschleudern wird sich der Niederschlag in der Spitze *X* finden. Ist er mit freiem Auge nicht sichtbar, so prüft man bei schwacher Vergrösserung (Beleuchtung und Hintergrund je nach der Art des

[1]) Bezugsquelle: Platinschmelze Heraeus G. m. b. H., Hanau a. M.

Niederschlags, eventuell Dunkelfeldbeleuchtung; vergl. S. 25), wobei Einbettung der Kapillare in Zedernholz-(Immersions-)Öl zweckmässig ist. Sehr angenehm erweist sich in vielen Fällen ein binokulares Mikroskop.

Man hebt weiters die Lösung vom Niederschlag mittels einer entsprechend engen Kapillarpipette ab, wäscht durch Dekantieren und schneidet endlich das Röhrchen bei y entzwei. Die weitere Behandlung des Niederschlags richtet sich nach dem vorliegenden Fall. Wünscht man den Niederschlag möglichst wasserfrei, so legt man ein zugespitztes Filtrierpapierstreifchen an die Rohrwand an. Ein andermal wird es zweckmässig sein, das Rohrstück cy bei y mit Flüssigkeit zu füllen und hierauf lotrecht in einen grossen Tropfen einzusenken, der sich am Objektträger befindet; hierbei fällt der Niederschlagsklumpen meist nach einer Weile heraus. Endlich kann natürlich auch die Auflösung des Niederschlags in dem Rohrfragment vorgenommen werden.

Zur Übung können einige qualitative Trennungen nach dem gebräuchlichen Verfahren ausgeführt werden. Man mischt z. B. je 1 mg einer 1 %igen Lösung von 3—6 Metallen, fällt die Arsen-Kupfergruppe mit Schwefelwasserstoff, wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, behandelt mit Schwefelnatrium (oder -ammonium, je nach Bedarf) usw. Schliesslich sind die Endfällungen in charakteristische Mikroformen überzuführen, z. B. Kupfer oder Blei ins Tripelnitrit etc.

3. **Das Filtrieren** wird im allgemeinen anzuwenden sein, wenn die Abscheidung des Niederschlags möglichst **quantitativ** gewünscht wird und wenn seine Menge keine allzu kleine ist. Man kann Papier-, Asbest- oder Platinschwammfilter anwenden. In allen Fällen benützt man die folgende einfache Saug- und Filtriervorrichtung[1]) (Fig. 19).

a) **Die Papierfilter** sind kreisrunde Scheibchen von 6 bis 8 mm Durchmesser. Man kann sie mittels eines Locheisens leicht ausstanzen und hält sie natürlich in grösseren Mengen vorrätig. Zum Gebrauch werden sie auf die gläserne „Filtrierkapillare" K gesetzt, welche die Rolle des Trichters spielt. Die Kapillare besitzt einen inneren Durchmesser von etwa 1 mm, ist nach unten

---

[1]) Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken f. Labor.-Bed. Berlin N. Scharnhorststrasse 22.

zu verjüngt und mit dem Stiel in passender Weise in die Glocke *G* eingesetzt, welche die erforderlichen Gefässe aufnimmt (vgl. die Fussnote auf folgender Seite).

Dass die Filtrierkapillare auch aus Quarzglas oder Platin verfertigt werden kann, braucht kaum besonders erwähnt zu werden; im letzteren Falle besteht sie aus einem Röhrchen mit angelöteter Scheibe.

Beim Filtrieren wässeriger Lösungen wird der Rand des Filters e i n g e f e t t e t, indem man ihn mit dem Finger gegen das Ende einer etwas erwärmten Glasröhre drückt, die mit wenig Vaselin bestrichen worden ist. Dadurch wird der Rand zugleich etwas

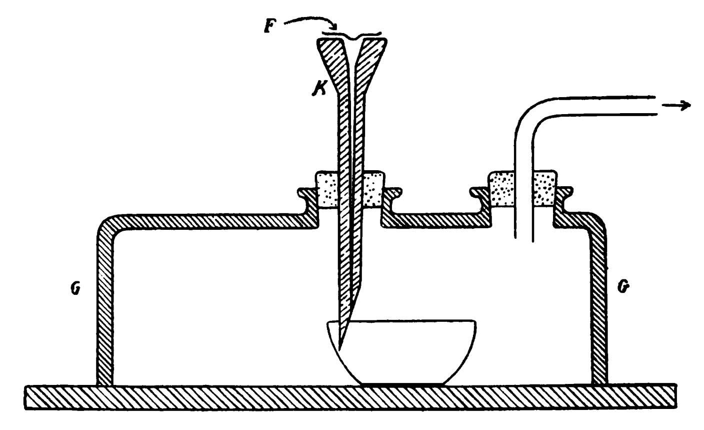


Fig. 19.

aufgebogen. Bei Anwendung dieses kleinen Kunstgriffes gelingt es, selbst relativ grosse Tropfen zu filtrieren, ohne dass eine Spur von Niederschlag oder Lösung den Rand übersteigt. Man verwendet (zumal für quantitative Bestimmungen) gute aschefreie Barytfilter, auch gehärtetes oder (für qualitative Arbeiten mit hellen Niederschlägen) schwarzes Papier.

Als Saugvorrichtung dient ein Aspirator. Der Unterdruck kann 20—50 cm Wasser betragen. Sehr bequem ist es, den Aspirator mittels eines Dreiweghahns mit der Wasserstrahlpumpe zu verbinden, so dass man nach Belieben Vakuum oder kleinen Unterdruck anwenden, Luft einströmen lassen oder endlich den ausgelaufenen Aspirator wieder füllen kann. (S. unten.)

b) Die **Asbestfilter** von Julius Donau[1]) werden nach Art der Goochtiegel, aber in entsprechend kleineren Dimensionen hergestellt, damit man sie auf der Mikrowage wägen kann. Im folgenden geben wir die Donauschen Vorschriften wörtlich wieder.

Anfertigung der Filter. Aus einer Platinfolie von zirka 0,0035 mm Dicke wird mittels eines Locheisens von 15 mm Weite ein Scheibchen herausgeschlagen und an den Rand desselben ein ungefähr 20 mm langer Platindraht von 0,1 mm Dicke angeschweisst [2]). Der letztere hat den Zweck, später als Henkel zu dienen.

Das Scheibchen wird nun mit zahlreichen (80 bis 100) feinen Löchern versehen. Um die einzelnen Löcher möglichst gleich gross zu erhalten, wird das Scheibchen auf ein Stückchen Filtrierpapier oder dickeres Schreibpapier gelegt, das auf einer ebenen Glasfläche ruht. Sodann werden mittels einer feinen Nähnadel die Löcher aufs Geratewohl hineingemacht, wobei jedoch ein Rand von 3 bis 4 mm lochfrei bleiben muss; dies lässt sich dadurch leicht erreichen, dass man die betreffende Randbreite während des Lochens durch einen entsprechend breiten Kartonring o. dgl. schützt (Fig. 20). Das siebartig gelochte Blech wird nun mit der rauhen Seite (herrührend von den scharfen Lochrändern) nach oben auf einen weichen Gummistopfen gelegt, mit einem zylindrisch geformten, unten eben polierten Glasstab, Messingstück oder dergleichen, von einem Durchmesser von zirka 8 mm fest niedergedrückt und dadurch zu einem Schälchen geformt (Fig. 21 u. 22).

Das Schälchen wird durch Liegenlassen in warmer Salz- oder Salpetersäure gereinigt. Nun wird es auf die Filtrierkapillare[3]) ge-

---

[1]) Monatsh. f. Chemie 1911, S. 31.

[2]) Um das Anschweissen leichter besorgen zu können, wird das Platindrähtchen in einer kleinen Flamme, z. B. aus einer Lötrohrspitze durch leichtes Anlegen an den Rand des Platinscheibchens an letzteres angeklebt.

[3]) Für quantitative Zwecke, besonders wenn auch das Filtrat noch benützt werden soll, ist es wichtig, dass die obere Fläche mit zirka 8 mm im Durchmesser eben und glatt poliert ist; dann legt sich das Filterschälchen gut an. Im gegenteiligen Falle würde beim Saugen zuviel Luft mitgerissen und dadurch Filtrat verspritzt werden. Um bei den immerhin auftretenden Luftbläschen Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, ist es zweckmässig, das untere Ende der Filterkapillare sehr schräg, z. B. unter einem Winkel von 30° oder weniger abzuschleifen und zu polieren. Dann rinnen die durch Luftbläschen

legt und bei starkem Saugen der Wasserstrahlpumpe durch wiederholtes Aufgiessen von feinem Asbestbrei mit einem guten Filterboden versehen; dieser soll gleichmässig und zirka einen halben Millimeter dick sein. Grössere Fasern sowie feiner Asbeststaub verschlechtern das Filter und sind daher zu vermeiden. Es ist zweckmässig, während des Filtrierens des Asbestbreies den entstehenden Filterboden durch wiederholtes schwaches Andrücken mit einem abgerundeten Glasstab festzustampfen.

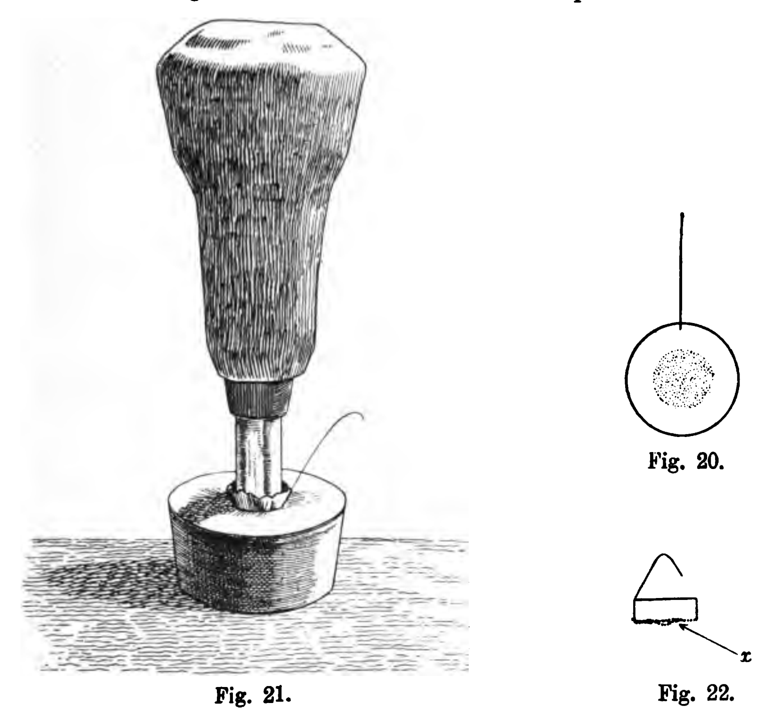


Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 22.

Um ein gutes Asbestfiltriermaterial zu bekommen, wird feiner „chemisch reiner" Asbest in einer Achat- oder Porzellanschale mit etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, dann die Masse in einen schmalen, hohen Zylinder gegossen, Wasser bis oben hinzugefügt und durchgeschüttelt. Was sich innerhalb etwa einer halben Stunde nicht abgesetzt hat, wird abgegossen und der zurück-

---

unterbrochenen Flüssigkeitsfäden an die untere Spitze der Kapillare und tropfen dort langsam in das darunterstehende Bechergläschen oder Schälchen. Die oben konische Öffnung der Filterkapillare hat zirka 3 mm im Durchmesser.

bleibende Brei neuerdings mit Wasser versetzt, geschüttelt und dekantiert. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die über dem Asbest stehende Flüssigkeit nicht mehr milchig getrübt erscheint. Der so erhaltene Asbestbrei wird durch Wasserzusatz noch etwas dünner gemacht und kann jetzt zur Herstellung der Filter benützt werden, indem man ihn mittels eines Glasstabes tropfenweise ins Schälchen bringt. Er wird verschlossen aufbewahrt.

Der Draht des Schälchens wird, während dieses infolge der Pumpenwirkung an der Kapillare haftet, zu einem Henkel gebogen und das Schälchen nach Einstellen des Saugens und Aufheben jedes Minderdruckes mittels einer feinen Pinzette[1]) vorsichtig abgehoben, auf einen horizontal befestigten Nernststift[2]) gehängt und mittels eines rauschenden Bunsenbrenners 3 bis 5 Minuten heftig geglüht.

Hierauf kommt das Schälchen wieder auf die Filtrierkapillare, worauf längere Zeit, 3—5 Minuten, je nach der Raschheit des Filtrierens, staubfreies Wasser durchfiltriert wird, wobei abermals mittels des abgerundeten Glasstabes der Boden sachte niedergedrückt werden kann.

Endlich wird das Filter auf einem horizontal eingespannten, rotglühenden Platinblech eine halbe Minute erhitzt und rasch in einen Exsiccator gebracht. Die Grösse des Platinbleches muss so gewählt werden, dass eine Einwirkung der Flammengase nicht zu befürchten ist.

Noch vorteilhafter kann die Erhitzung in einem kleinen Heraeusschen elektrischen Muffelofen geschehen. In diesem Falle kommt das Filtrierschälchen auf ein kleines, aus Blech zusammengebogenes Platingestell oder wird auf einem horizontal gestellten Nernststift aufgehängt. Um jede Verunreinigung von seiten des Ofenmaterials fernzuhalten, wird das Platingestell, beziehungsweise der Nernststift mit einem Platinblech überdacht.

Das erhitzte Filtrierschälchen kühlt sich im Exsiccator rasch ab; es kann nun auf der N e r n s t schen Mikrowage austariert werden.

Um zu erfahren, ob das Filter schon gebrauchsfertig ist, werden hierauf nochmals ungefähr 20 Tropfen Wasser hindurchfiltriert, aber nicht mehr mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe, son-

---

[1]) **Es empfehlen sich solche mit zahnlosen Enden.**

[2]) **Vergl. S. 16.**

dern mittels eines Aspirators, welchen man mittels eines Dreiweghahnes *D* einschalten kann. Die folgende Figur 23 zeigt die ganze Saugvorrichtung schematisch im Durchschnitte.

Erst nachdem der Filterboden wieder ganz frei liegt, wird durch Umstellung des Hahnes die Pumpe angesetzt und das Filter

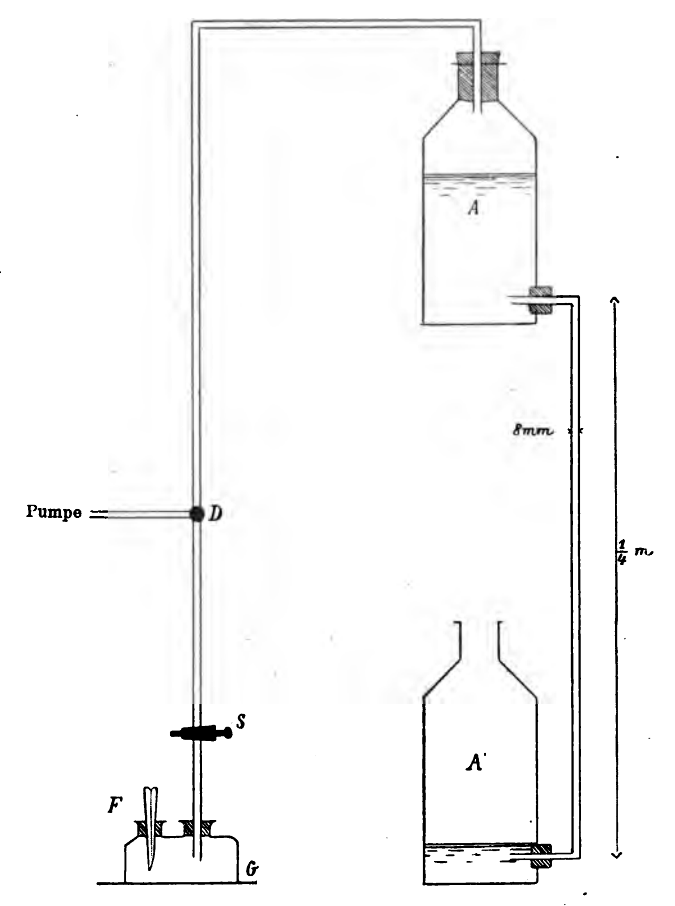


Fig. 23.

kurz trocken gesaugt; hierauf wird nochmals am Platinblech geglüht. Die Gewichtskonstanz tritt gewöhnlich schon nach dem zweiten Filtrieren ein. Hier muss auch bemerkt werden, dass nicht grössere Mengen Flüssigkeit auf einmal aufgegossen werden dürfen, weil dadurch der Filterboden leicht aufgewühlt werden kann und

das Filtrat trüb durchlaufen würde. Es ist am besten, den zweiten Tropfen dann folgen zu lassen, wenn der Filterboden von der Flüssigkeit nicht mehr vollständig bedeckt ist.

In manchen Fällen muss das Filterschälchen bedeckt gewogen werden. Dazu dient ein kleines, ebenfalls mittels eines Locheisens ausgestanztes Platinscheibchen von 8 mm Durchmesser. Zum leichteren Anfassen mit der Pinzette wird ein kurzes, dünnes Drähtchen angeschweisst.

Das Gewicht des leeren Filterschälchens samt Deckel beträgt rund 0,02 g.

Man kann auch das so vorbereitete Filter noch etwas vervollkommnen, indem man auf den Asbestboden ein hineinpassendes, mit 50—100 Löchern versehenes Scheibchen aus Platinfolie legt, welches sich beim Filtrieren fest anlegt; durch dieses Platinsieb wird verhütet, dass beim Hineintropfen von Flüssigkeit der Asbestboden aufgerissen wird, auch verteilt sich der zu sammelnde Niederschlag gleichmässiger. Das Platinscheibchen vergrössert bei seinem geringen Gewicht, etwa 5 mg, das Gesamtgewicht des Filterschälchens nur unerheblich.

Die fertigen Filterschälchen können ohne viel Umstände wiederholt verwendet werden. Hat man z. B. Chlorsilber am Filter, so kann dieses durch einige Tropfen Ammoniak in Lösung gebracht und das Schälchen nach dem Auswaschen, Glühen und Austarieren sogleich wieder verwendet werden. Bei Kalium- oder Ammonbestimmungen mittels Platinchlorid wird der filtrierte Niederschlag im Schälchen geglüht (event. gewaschen), worauf das Filter zu einer beliebigen anderen Filtration geeignet ist usw.

In vielen Fällen muss man den ganzen Filterboden mittels der Pinzette herausheben und neuerdings Asbestbrei durchs Schälchen filtrieren.

Das Filter hat weiters den Vorteil, dass die darauf gesammelten Niederschläge vor Reduktionswirkungen seitens des Filtermaterials sicher sind; andererseits können mit den Niederschlägen gleich am Filter verschiedene Operationen vorgenommen werden: so wird Antimonsulfid über rauchender Salpetersäure schon nach wenigen Minuten komplett oxydiert; es kann nach dem Glühen als Tetroxyd gewogen werden. Ebenso können andere Oxydations- und auch Reduktionswirkungen in wenigen Augenblicken durchgeführt werden.

Hat man es mit der Filtration von flusssäurehaltigen Flüssigkeiten zu tun, so wählt man an Stelle des Asbestes Platinschwamm, der auch in vielen anderen Fällen gute Dienste leistet. Zu diesem Zweck bringt man etwas Ammoniumplatinchlorid auf das Schälchen, erwärmt langsam bis zur Rotglut und wiederholt dies, bis der Boden vollständig mit Platinschwamm bedeckt ist; auch hier ist es vorteilhaft, den Filterboden mit einem abgerundeten Glasstab zu ebnen. Im übrigen wird wie oben verfahren.

Das Filtrieren. Das nach der vorstehend beschriebenen Art vorbereitete Filterschälchen wird auf die Filtrierkapillare so aufgelegt, dass die durch den verbrochenen Rand der Öffnung beim Saugen entstandene kleine Einsenkung (Fig. 22, x) wieder in ihre alte Stellung, das ist in den verbrochenen Rand hinein zu liegen kommt. Zuerst wird kurze Zeit stark angesaugt und der Henkel zur Seite gebogen. Hierauf wird der Aspirator in Tätigkeit gesetzt und mit der Filtration der Probe begonnen.

Die letzten Reste des Niederschlages werden in der üblichen Weise, d. h. mittels eines dünnen Glasstäbchens entfernt, das am Ende eine Gummikappe trägt. Oft ist ein Federfähnchen besser brauchbar. Es hat sich überdies gezeigt, dass in vielen Fällen die Genauigkeit weniger leidet, wenn minimale Spuren des Niederschlages im Fällungsgefäss verbleiben, als wenn man durch Anwendung von zuviel Flüssigkeit grössere Niederschlagsmengen in Lösung bringt. So löst bekanntlich 1 cm^3 Wasser etwa 0,0025 mg Bariumsulfat, also eine Menge, die bei unseren Methoden schon in Betracht kommt. Sehr oft kann man den Niederschlag auch ohne Glasstab durch einfaches Schiefhalten des Fällungsgefässes und gleichzeitiges Hineinspritzen eines dünnen Wasserstrahles in das Filterschälchen bringen [1]).

Nach dem Waschen des Niederschlages, das grösstenteils schon während des Filtrierens geschehen ist, wird das Filter durch kurzes Ansaugen mit der Pumpe äusserlich trocken gesaugt, der Henkel zurecht gebogen, dann nach Einstellung des Atmosphärendruckes (Hahn S, Fig. 23) abgehoben und je nach der Natur des Niederschlages weiter behandelt.

Das Trocknen bei bestimmten Temperaturen geschieht in

---

[1]) Als Fällungsgefäss benutzt Dr. Donau neuestens ausgezogene Röhrchen, aus welchen man den Niederschlag besonders leicht quantitativ aufs Filter bringen kann.

einer 8—10 cm langen Proberöhre von 2—3 cm Durchmesser, welche mittels eines Korkes verschlossen ist, der mit zwei Bohrungen versehen ist; durch die eine führt ein Thermometer, an dessen Ende ein Platinhäkchen zum Aufhängen des Schälchens befestigt ist; die andere Bohrung dient zum Einführen eines Gaseinleitungsrohres für den Fall, wenn z. B. in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet werden soll. Die Proberöhre selbst befindet sich in einem passenden (Schwefelsäure-, Luft-) Bad.

Der Zeitaufwand ist bei dieser Filtrationsmethode ein etwas grösserer als beim Arbeiten mit den Papierfiltern, dafür ist aber auch die Sicherheit und Bequemlichkeit des Verfahrens eine grössere. —

Über ältere Filtriermethoden vergleiche man die Werke von Behrens und Haushofer.

Einige weitere allgemeine Bemerkungen.

1. Wegen der grossen Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktionen ist grosses Gewicht auf die Reinheit der Reagenzien zu legen. Da dieselben, auch wenn sie anfangs strengen Anforderungen entsprochen haben, während des Aufbewahrens Bestandteile des Gefässmaterials und der Laboratoriumsluft aufnehmen, so ist ständige Überwachung notwendig. Auch beim Manipulieren wird man selbstverständlich grosse Vorsicht beobachten. Um bei einer und derselben Reaktion das oftmalige Öffnen des Standgefässchens zu vermeiden, nimmt man gleich von Anfang eine grössere Menge Reagens heraus und deponiert es auf dem Objektträger, wo der Probetropfen liegt. Nach Beendigung des Versuchs wird das nicht Gebrauchte eventuell weggeworfen. Man wird ferner in zweifelhaften Fällen stets Parallelversuche machen, indem man eine Menge Reagens eindunsten lässt, die annähernd ebenso gross ist wie jene, welche zum Versuch selbst gedient hat. Beispielsweise hinterlassen Säuren beim Eindunsten am Objektträger stets mikroskopische Spuren eines Rückstandes, Platinchlorid Spuren von Platinsalmiak oder Kaliumchloroplatinat usw. In solchen Fällen ist die ausschliessliche Anwendung von Platin- und Quarzgeräten sehr zu empfehlen; nicht unerwähnt wollen wir lassen, dass Porzellangefässe in bezug auf chemische

Widerstandsfähigkeit weit über Glasgefässen stehen. Aus den angeführten Gründen wird man z. B. bei flüchtigen Stoffen oft gut tun, die für einen bestimmten Versuch erforderliche Menge jedesmal frisch zu destillieren. Dazu kann z. B. ein Platintiegel mit gekühltem Deckel oder eine ✓\\-förmig gebogene Eprouvette aus Quarzglas dienen, wie sie z. B. Behrens[1]) (aus gewöhnlichem Glas) vorschlägt.

2. Sehr wichtig ist die Einübung an bekanntem Material. Ein Parallelversuch, durch welchen man unter möglichst identischen Bedingungen die erwartete Erkennungsform darstellt, ist weit nützlicher und lehrreicher als die beste Abbildung. Dies ist auch der Grund, weshalb wir uns im vorliegenden Werkchen in dieser Beziehung weitgehende Beschränkung auferlegt haben: der Lernende soll eben gezwungen sein, sich die Vergleichsprobe selbst herzustellen und sich an dieser die Erkennungsform einzuprägen. Schlägt der erste Versuch fehl, so macht man den zweiten eventuell mit etwas grösseren Substanzmengen und verkleinert sie erst nach und nach bis zur Empfindlichkeitsgrenze.

3. Auf die Wichtigkeit der richtigen Dosierung sei nachdrücklichst hingewiesen, ebenso auf die Wahl passender Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse. Um sich in ersterer Hinsicht vor gröberen Fehlern zu bewahren, benützt man stets passende Behelfe zur Aufnahme der zu verwendenden Tropfen. Behrens empfiehlt Glaskapillaren[2]), dem Verfasser sind Platindrahtösen sympathischer, doch kann man darüber natürlich verschiedener Ansicht sein. Die Kapillaren sollen so dimensioniert sein, dass sie etwa 1 mm³ fassen. Arbeitet man mit Ösen, so empfehlen sich etwa deren zwei. Die grössere ist aus 0,4 mm, die kleinere aus 0,25 mm starkem Draht gebogen; diese hat einen äusseren Durchmesser von 1 mm und fasst etwa 0,2 mg Wasser, jene hat einen Durchmesser von $3^1/_2$ mm und fasst etwa 4 mg. Der Fassungsraum wird durch Auswägen kontrolliert. Die Ösen müssen völlig geschlossen sein, am besten ist es, sie mit Gold zu verlöten. Natürlich schmilzt man sie in handliche Glasröhren ein.

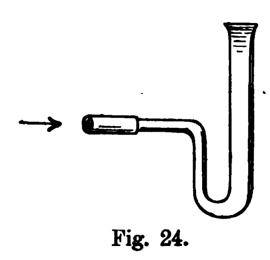
Nach dem Gebrauch werden die Ösen sofort gereinigt. In der

[1]) Anleitung S. 142.

[2]) Anleitung S. 19.

Regel genügt Abspülen mit Salzsäure (1,1) und mit Wasser. Erstere bewahrt man in einem (verschliessbaren) Pulverglas auf, sie kann natürlich tagelang benützt werden. Um stets Wasser bereit zu haben, kann man etwa die Röhre Fig. 24 verwenden, die, mit einem Nebenhahn der Wasserleitung verbunden, über dem Ausgussbecken stets überlaufend gefüllt ist. Zum Schluss senkt man den Draht in destilliertes Wasser (das etwa täglich gewechselt wird) und glüht ihn aus.

4. Reagenzien, welche im gelösten Zustand verwendet werden, sollen eine derartige Konzentration haben, dass der Niederschlag nicht augenblicklich, sondern mindestens erst nach einigen Sekunden entsteht. Man lasse Tropfen gegen Tropfen diffundieren, eventuell kann ein Glas- oder Flüssigkeitsfaden die Berührung vermitteln. Nach Behrens sind den meisten Fällen feste Reagenzien zu empfehlen [1]), von welchen man mit der Platinnadel einige Stäubchen in den Rand oder in die Mitte des zu prüfenden Tropfens einführt. Gibt der erste Tropfen eine feine, pulverige Fällung, so wird ein zweiter verdünnter verwendet. Die Proben sollen ruhig der Krystallisation überlassen werden, Bewegung oder Kratzen mit der Nadel ist zu vermeiden, da die Krystalle dann kleiner ausfallen [2]).


Fig. 24.

5. Bei der Durchmusterung des Tropfens ist der Rand besonders zu beachten, wo die Krystalle meist zuerst erscheinen; allerdings sind hier auch die Zerrformen häufiger als in der Mitte. Die Beobachtung hat in der Regel ohne Deckglas und vor dem völligen Eintrocknen zu geschehen; mitunter kann zwar eine eingedunstete Probe durch Anhauchen brauchbar gemacht werden, aber oft büssen die Krystalle bei derartigen Verbesserungsversuchen ihre ursprüngliche Schönheit ein.

6. Zum Umkrystallisieren aus warmem Wasser benützt man, falls am Objektträger gearbeitet wird, wenn möglich, einen grossen Wassertropfen, d. h. einen Tropfen, wie er von der Spritzflasche oder von einem Glasstab abfällt (20—50 mm^3); man erwärmt in der Ecke, bis klare Lösung erfolgt und legt darnach auf

[1]) Anleitung S. 8. S. aber auch O. Lehmann, Mol.-Physik I 512 ff.

[2]) Für die anorganische Analyse liefern die Firmen, welche chemische Apparate führen, den Behrensschen Reagenzienkasten.

eine kalte Unterlage. Zum Bedecken der Tropfen, sei es um Zutritt von Staub, sei es um die Verdunstung zu behindern, dienen tiefe Uhrgläser von zirka 2 cm Durchmesser (die auch als Abdampfschälchen Verwendung finden). Lösungen, welche leicht schmelzbare Niederschläge liefern (Chinin, unreines Morphin, viele Chlorquecksilberverbindungen von organischen Basen) dürfen nicht erwärmt werden, da eine Tropfenfällung oft nur langsam oder schlecht krystallisiert[1]).

7. Gelangen Pulver zur Untersuchung, so wird man sie vor allem mittels Lupe oder (binokularem) Mikroskop durchmustern; dabei kann die Einbettung in Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsvermögen (vgl. S. 35) von Nutzen sein[2]). Sollen einzelne Stückchen aus dem trockenen Pulver ausgelesen werden, so wird eine Patinnadel verwendet, die mit Glycerin benetzt wurde[3]). Haftet das Körnchen, so führt man es in einen bereit gehaltenen Wassertropfen über, wo es abfällt.

8. Soll die Härte eines kleinen Fragments festgestellt werden, so drückt man es in die Stirnseite eines Holzstäbchens oder in die Spitze einer dicken Kupfernadel ein und versucht, die Glieder der Härteskala zu ritzen. Die Prüfung der geriebenen Fläche hat vor- und nachher mit grosser Sorgfalt unter Lupe oder Mikroskop zu geschehen, wobei schiefes Licht zweckmässig ist.

9. Zur Prüfung der Dünnschliffe von Gesteinen enthält die Behrenssche Anleitung[4]) ausführliche Angaben; es genügt hier vielleicht, zu bemerken, dass die Einwirkung des Reagenzes auf bestimmte Stellen beschränkt werden kann, wenn man ein durchstochenes Platinblech oder ein (mittels Flusssäure) gelochtes Deckgläschen in passender Weise aufkittet[5]).

Gesteinsproben können weiters oft durch fraktionierte Behandlung mit Fluorwasserstoff von verschiedener Konzentration oder mit Gemischen von Fluorwasserstoff und Salzsäure in ihre Bestandteile zerlegt werden; es lassen sich so z. B. Augit und Hornblende, dann aber auch Turmalin, Staurolit, Chromit, Spinell und Zirkon isolieren (Behrens)[6]).

---

[1]) Behrens, Mikrochemische Technik S. 35.

[2]) Behrens, Anleitung S. 144.

[3]) Behrens, mikrochem. Technik S. 3.

[4]) Anorg. Teil S. 169.

[5]) Siehe auch Fuchs-Brauns Anleitung S. 69.

[6]) Daselbst S. 183 ff. Über Cyankalium als Trennungsmittel für natür-

Das Aufschliessen der in Säuren nicht löslichen Stoffe geschieht nach bekannten Methoden, d. h. durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat, Kaliumhydrosulfat usw. in entsprechend verkleinertem Massstab; anstatt eines kleinen Tiegels (von 1 cm^3 Inhalt) wird in den meisten Fällen ein Platinlöffelchen oder wohl auch bloss ein Platinblech bezw. eine Drahtöse genügen. Näheres folgt später.

---

liche Sulfide s. Lemberg, Z. Deutsch. Geolog. Ges. 52, 488, Ref.: Chem. Zentralbl. 1901 I 278.

Zweites Buch.

Spezielle Mikrochemie.

---

1. Anorganischer Teil.

Dank der umfassenden Arbeiten von H. Behrens u. a. besitzen wir eine sehr grosse Anzahl von Einzelreaktionen zur Erkennung der Ionen, welche in einem anorganischen Gemenge in Betracht kommen. Um demjenigen die Orientierung zu erleichtern, welcher einen Überblick über diese Reaktionen gewinnen will, wird im folgenden eine Zusammenstellung gegeben, die die überwiegende Mehrzahl der bisher vorgeschlagenen Erkennungsformen enthält[1]).

In den Tabellen bedeuten:

Bl.	Blätter	or.	orange
br.	braun	Pr.	Prismen
dichr.	dichroitisch	Pu.	Pulver
dü.	dünn	Py.	Pyramiden
f.	fein, form	Q, (q)	Quadrate, (-isch)
ge.	gelb	R (r)	Rechtecke (ig)
gr.	grün	reg.	regelmässig
hx.	hexagonal	rh.	rhombisch
kl.	klein	Rhb.	Rhomboëder
m.	meist	ru.	rund
monokl.	monoklin	. . . s	. . . seitig
Ndl.	Nadeln	schw.	schwarz
Ndschl.	Niederschlag	St.	Sterne
Okt.	Oktaëder	Stb.	Stäbchen

[1]) Eine ähnliche tabellarische Übersicht enthalten die Wilhelm Behrensschen Tabellen, auf welche auch einige Male verwiesen wird.

Taf.	Tafel (-n)	verz.	verzerrt
Täf.	Täfelchen	. . . w.	winkelig
tess.	tesseral	Wü.	Würfel
tetr.	tetragonal	X.	Xformen.

Wo keine Farbe angegeben wird, ist die Erkennungsform farblos.

Bei den Literaturangaben[1]) gelten folgende Abkürzungen:

Bs. H. Behrens, Anleitung, 2. Aufl.
Sch. N. Schoorl, Beiträge zur mikrochem. Analyse, Z. f. anal. Chemie, **46**, 658; **47**, 209, 367, 729; **48**, 209, 401, 593, 665. (Seitenzahl nach dem Separatabdruck, Wiesbaden 1909.)
H. Haushofer, Mikroskopische Reaktionen, Braunschweig 1885.
St. Strengs Anleitung in Fuchs-Brauns, Bestimmung d. Mineralien, Giessen 1907.
W. B. Wilhelm Behrens, Tabellen z. G. b. mikroskopischen Arbeiten.
(1) Emich, Ann. d. Chemie, **351**, 426.
(2) Donau, Monatsh. f. Chemie, **25**, 545.
(3) O. Richter, Unters. üb. d. Magnesium, Wiener-Akad. Ber. math. nat. Kl. **111**, I, April 1902.
(4) Emich u. Donau, Monatsh. f. Chemie, **28** (1907), 825.
(5) Emich, Zeitschr. f. anal. Ch., **32**, 163 (1893).
(6) S. Keisermann, Kolloidchem. Beihefte, I, 423.
(7) Dennstedt, Berl. Berichte, 1911, S. 5.

Die Zahlen für die Empfindlichkeitsgrenze sind leider nur bedingungsweise vergleichbar; Behrens bezieht sie immer auf Tröpfchen von 1 mm^3, Schoorl in der Regel auf eine eingedunstete feste Probe. Ebenso beziehen sich die von mir und Donau angegebenen Grenzzahlen stets auf die unter gewöhnlichen Umständen überhaupt nachweisbare kleinste Menge.

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Aluminium	$Al^{\cdots}$	Cs-Alaun	tess. Okt., m. verz.	0,35	Bs. 99
		K- „	„ „	0,1	Sch. 97
		$(NH_4)_3 AlF_6$	„ „ m. reg.	0,3	Bs. 99
		AlO_3H_3 + Kongo	rot. Ndschl.	—	Bs. 100
		„ „ Patentblau	bl. „	—	(6)

[1]) Vgl. auch O. Lehmann, Molekular-Physik (Leipzig 1888 und 1889) II. 546 ff.

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. µg	Lit.-Nachw.
Antimon	$Sb^{\cdots}$	Cs-Chlorostibit	m. 6s. Taf.	0,16	Bs. 110
		Cs-Jodostibit	or. „ „ „ u. St.	0,01	Sch. 50
		-Oxalat	f. Ndl.	1	Bs. 110
		Ba-Antimonyltartrat	sechs. Taf.	1	„ 110, 64
		Na-Antimonat	tetr. Pr., Linsen	0,5	„ 110
		-Oxyd	Wü, Okt; Körner	—	H. 14
		-Sulfid	or. Ndschl.	0,01	(1)
Arsen	AsO_3'''	-Trioxyd	tess. Okt.	0,14	Bs. 112, H. 15, Sch. 45
		Silberarsenit	m. ge. Ndl.	—	„
		-Sulfid	ge. Ndschl.	0,01	(1)
		-Jodid	ge. 6s. Taf., dü. Stb.	1	Bs. 148, Sch. 47
	AsO_4'''	$(NH_4)CaAsO_4 \cdot 6H_2O$	X, Sargdeckel	0,035—0,5	Bs. 113 vgl. Sch. 46
		-Ammonmolybdat	ge. ru. Körner	0,22	„ 113
		$(NH_4)MgAsO_4 \cdot 6H_2O$	St., X, Sargdeckel	0,05	Sch. 47
		Arsenspiegel		0,5	(7)
Barium	$Ba^{\cdot\cdot}$	$BaSO_4$	m. Kreuze; r. Täf.	0,05	Bs. 62, Sch. 115
		$BaSiF_6$	Weidenbl., St.	0,09	Bs. 63, H. 18
		$BaCrO_4$	m. ge. Körner; kl. Q, R.	0,08	Bs. 62, Sch. 114, H. 17
		-Antimonyltartrat	siehe Sb.	0,08	Bs. 64
		-Kaliumferrocyanid	q. Täf.	0,45	St. 77, vgl. Bs. 64
		-Tartrat	wie Ca.	—	
		$BaCO_3$	Ndl.	—	H. 19
		-Oxalat	Pr., Taf.	—	„ 19
		$-Ba(NO_3)_2$	tess. Wü., Okt.	—	„ 22, Bs. 65
		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	rh. Taf.	—	„ 23
Beryllium	$Be^{\cdot\cdot}$	-Kaliumoxalat	Wetzsteine, Gipsformen	0,08	Bs. 44
		-Sulfat	tetr. Sternformen	—	H. 23 } vgl. Bs. 46
		-Chlorplatinat	ge. q. oder 8s. Taf.	—	H. 24 } vgl. Bs. 46
		-Na-Uranylacetat	blassg. Rhb.	—	Bs. 46
Blei	$Pb^{\cdot\cdot}$	$PbCl_2$	rh. Pr., Rauten, Gitter	0,3	Bs. 72, H. 25, Sch. 17
		PbJ_2	ge. m. 6s. Bl.	0,2	
		$PbSO_4$	kl. Rauten	0,04	
		$PbCO_3$	Ndl. u. Stäbchen	0,06	
		$PbCrO_4$	ge. Rauten u. Pr.	0,1	

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. µg	Lit.-Nachw.
Blei	$Pb^{\cdot\cdot}$ (Forts.)	bas. Chromat	rote kl. St.	—	Bs. 204
		$K_2 Pb Cu (NO_2)_6$	schw.-br. Wü.	0,003	Bs. 74, vgl. Sch. 23
		$Cs_2 Pb Cu (NO_2)_6$	kl. schw.-br. Wü.	0,03	
		-Oxalat	6s. q. u. r. Taf., Salmiakformen	0,2	Bs. 74
		-Nitrat	m. flache tess. Okt.	—	„ 75, H. 25
		Pb S	schw. Ndschl.	0,008	(1)
Bor	$Bo O_3'''$	K B F_4	rh. Pr., Rauten	2,0	Bs. 98
		Kurkumareakt.	Br.-Färbung; NH_3 bl.	0,0005	(1)
		$(NH_4) B F_4$	Täfelchen	—	W. B. 151
Brom	Br'	Tl Br	m. kl. Wü.	0,16	Bs. 131
		Ag Br		0,05	
		$Tl_2 Pt Br_6$	sehr kl. ge. Okt.	0,006	
		$K_2 Pt Br_6$	or. Okt.	0,24	
		Tl Au Br_4	or. Pr. dichr. (ge-br)	0,7	
		-Stärke	or. Färbung	2,0	
Cadmium	$Cd^{\cdot\cdot}$	-Carbonat	Kl. Kügelchen	0,01	Bs. 55
		-Oxalat	monokl. Rauten, Rhomboide	0,34	„ 55, H. 53, Sch. 70
		-Mercurirhodanid	dicke, rechtw. Pr., Py.	1,0	„ 55
		-Ferricyanid	ge. Pu, kl. Wü (wie Zn)	0, 03	„ 56
		-Chromat	wie Sr.	—	„ 56
		Cd	grauer Schwamm	—	„ 56, H. 52
		-Chloridammoniak	m. Wü. u. St.	—	H. 54
		Cd S	ge. Ndschl.	0,006	(1)
		$Rb_4 Cd Cl_6$	Rhomboëder	0,01	Sch. 70 (Rimbach)
Caesium	$Cs^{\cdot}$	$Cs_2 Sn Cl_6$	tess. Okt.	1,6	Bs. 37
		-Silicomolybdat	kl. ge. Körner	0,25	„ 37
		$Cs_2 Pt Cl_6$	sehr kl. ge. tess. Okt.	0,1	„ 37
Calcium	$Ca^{\cdot\cdot}$	-Sulfat	monokl. Taf., Zwillinge, Ndl.	0,04	Bs. 68, Sch. 120, H. 32
		-Tartrat	rh. Pr., 6s. Taf.	0,03	„ 70, „ 122
		-Kaliumferrocyanid	q. Taf.	0,015	„ 71, „ 122
		-Oxalate	a) tetr. flache Py., b) monokl. Rhb.-ähnliche F.	0,06	„ 71, H. 35
		-Natriumcarbonat	rhomboide Täf.	—	„ 71

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Calcium	$Ca^{\cdot\cdot}$ (Forts.)	-Phospat	spitze Rhomboide	—	Bs. 72
		-Fluorosilikat	unregelm. 6s. Taf.	—	„ 72, H. 39
		-Carbonat[1]	kl. ru. Körner, Stb., Rhb.	—	H. 38
		Färbg. m. Anthrapurpurin		—	(6)
Cer	$Ce^{\cdot\cdot\cdot}$	-Natriumsulfat	kl. Linsen	0,02	Bs. 57, H. 101
		-Carbonat	Stachelkugeln, Weidenbl., Rauten	0,05	„ 57
		-Oxalate	Ndl., Kreuze, Q.	0,04	„ 57, H. 42
		-Kaliumferrocyanid	ru. od. q. Körner	0,1	„ 58
		-Formiat	„Pentagondodekaëder", Kugeln	—	„ 58, H. 46
		-Sulfate	monokl. od. hex. Pr., Kugeln	—	H. 40
Chlor	Cl'	$TlCl$	tess. Wü. Kreuze, 6s. Taf., Kleebl.	0,1	Bs. 129, H. 47, 125
		$AgCl$	tess. Wü., Okt.	0,05	„ 129
		Tl_2PtCl_6	ge. sehr kl. Okt.	0,004	„ 129
		K_2PtCl_6	ge. Okt.	0,7	„ 129
	ClO_4'	Mischkrystalle: $RbClO_4 + RbMnO_4$	rhom. Pr., X, Taf.	—	„ 130
Chrom	CrO_4''	$Ag_2Cr_2O_7$	blutrote Rauten u. Sechsecke	0,06	Bs. 102, 42, Sch. 99
		Bleichromate		0,05	„ 102, vgl. $Pb^{\cdot\cdot}$
		„Benzidinchromat"	feine bl. Haarbüschel	0,02	„ 102, Sch. 99
	Di[1])				Bs. 59, H. 40
Eisen	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Berlinerblau	bl. Ndschl.	0,002	Sch. 95, Bs. 101
		$(NH_4)_3FeF_6$	Okt.	0,2	„ 95, „ 101
		-Baryumoxalat?	feine Haarpinsel	0,1	„ 95, „ 101
		-Fluorosilicat,		—	} H. 48
		-oxyduloxalat		—	
		-Sulfid	schw. Ndschl.	0,008	(1)
Fluor	F'	Na_2SiF_6	6s. Täf., St., Pr.	2	Bs. 134, H. 50
		$BaSiF_6$	siehe Ba.	0,7	„ 134

[1]) Die für „Didym" angegebenen Reaktionen sind, als keinem einheitlichen Element zukommend, weggelassen worden.

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. µg	Lit.-Nachw.
Gold	$Au^{\cdots}$	Kolloid. Au	Rote Färbung	2, 0,5	Bs. 80, H. 50
		„ „	„ „ (auch bl.)	0,002	(2)
		Thallochloroaurat	ge. Ndl.	6	Bs. 80
		-Rhodanid?	rote wollige Rosetten	—	Bs. 81
		Cs-Jodoaurat	ge. Wü. u. Kreuze, metallglänzend	—	„ 81
		Na-Chloroaurat	rh. Täf.	—	H. 51
Jod	J′	Tl J, Ag J	ge. Pu., TlJ auch Rosetten	0,17	Bs. 132
		$Pd J_2$	br. Ndschl.	0,1	„ 132
		$K_2 Pt J_6$	br. Pu., kl. Okt.	0,2	„ 132
		$Hg J_2$	rote Täf., spitze Py.	0,2	„ 132
		-Stärke	bl. Färbg.	0,17	„ 132, H. 52
Iridium	$Ir^{\cdots}$	$Rb_2 Jr Cl_6$	rote Okt.	0,3	Bs. 85
		$Cs_2 Jr Cl_6$	„ „	—	W. B. 156
Kalium	K·	$K_2 Pt Cl_6$	ge. tess. Okt., Zerrformen	0,5—0,01	Bs. 30, H. 55, Sch. 135
		-Phosphomolybdat	ge. ru. Körner	0,3	„ 30
		-Wismutsulfat	6 s. Täf.	0,2	„ 30
		$K Cl O_4$	siehe Chlor	0,1	Sch. 137, H. 57
		-Bitartrat, -Pikrat, -Sulfat, -Nitrat, -Fluorid -Carbonat -Fluorosilikat		—	H. 56—62
Kobalt	$Co^{\cdot\cdot}$	-Kaliumnitritverbdg.	kl. ge. Wü., Okt.	0,1	Bs. 48, H. 63, Sch. 91
		-Mercurirhodanid	bl. dicke Ndl., Stachelkugeln	0,3—0,0001	„ 48, Sch. 92
		-Ammonphosphat	ähnlich m. Mg.	0,3	Bs. 50; O. Richter,
		-Purpureochlorid	violette tetr. Pr. u. Py.	—	„ [Z. f. w. Mikrosko- „ [pie XVIII, 253
		-Oxalat	Ndl., Stb., Wetzsteine	—	H. 64
		-Sulfid	schw. Ndschl.	0,0003	(1)
		-Nitroso-β-Naphtol	dunkelrote Färbg.	0,0003	(1)
		Anilinreaktion, Chinolin-	blaue Färbg.	—	St. 84, W. B. 158
Kohlenstoff	CO_3''	$Sr CO_3$, $Ca CO_3$	Sphäroide, kl. Ndl.	5	Bs. 97
		CO_2	Bläschen	—	

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. µg	Lit.-Nachw.
Kupfer	$Cu^{\cdot\cdot}$	$K_2CuPb(NO_2)_6$	siehe Pb.	0,03—0,01	Bs. 75, Sch. 69
		Cuprammonferrocyanid	m.gefiederteFormen, blutrot; Rauten,Q.	0,1	„ 76
		Cuprammoncyanurat	Rauten	0,07	„ 76
		-Mercurirhodanid	ge.-gr., ähnl. Co.	0,1	„ 77
		-Jodür	Pu.	0,05	„ 78
		Cs_2CuCl_4, $CsCuCl_3$ (?)	ge. kurze Pr., rote Ndl., Pr.	0,1	Sch. 69 (Meerburg u. Filippo)
		-Nitrat, -Oxalate		—	H. 87
		-Sulfid	br.-schw. Ndschl.	0,008	(1) 434
		Anilinreaktion	ge. 4s. Bl.	—	W. B. 159
		o-Toluidinreaktion	dichr. Kryst.	—	„ 159
Lanthan	$La^{\cdot\cdot\cdot}$	-Natriumsulfat	abgerundete Pr.	0,04	Bs. 59
		-Carbonat	stachelig. Aggregate v. Blättchen	0,06	
		-Oxalat	Ndl., Rauten, Sechsecke	0,06	
		-Kaliumferrocyanid	kl.Rauten,Sechsecke	0,1	
Lithium	$Li^{\cdot}$	-Fluorid	Wü.	0,25	Bs. 36
		-Phosphat	Körner, Rauten, R.	0,4	„ 36, H. 91
		-Carbonat	Gips-ähnlich	0,36	„ 36, „ 89
		-Sulfat	Garben	—	H. 90
Magnesium	$Mg^{\cdot\cdot}$	-Ammoniumphosphat	wie Arsenat	0,001, 0,05, 0,002	Bs. 43, Sch. 129, (3), H. 92
		-Pyroantimonat	6s. Pr.	—	Bs. 44, H. 95
		-Sulfate	6s. Taf., Prismen	—	H. 93
Mangan	$Mn^{\cdot\cdot}$	-Oxalate	Radspeichen	1—0,3	Bs. 46, H. 96, Sch. 107
		-Ammonphosphat	wie Mg.	0,3	„ 47
		-Superoxyd	br. Ndschl.	0,2	„ 48
		Manganatschmelze	bl.-gr. Schmelze	0,1, 0,08	Sch. 109, (7)
		Übermangansäure	rote Lösung	0,02	(4)
		Fluorosilikat	hx. Krystalle	—	W. B. 160
		Anilinverbindung	ge. dicke Krystalle	—	
Molybdän	MoO_4''	Ammonium(Kalium) phosphomolybdat	siehe K.	0,13	Bs. 125, H. 97
		Thalliummolybdat	6s. Täf., St.	0,04	„ 126

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Natrium	$Na^{\cdot}$	-Uranylacetat	ge. Tetraëder	0,8—0,1	Bs. 32, H. 101, St. 87, Sch. 137 ff.
		-Mg-Uranylacetat	„Ikosaëder“	0,4	Bs. 33, vrgl. Sch. 140
		-Fluorosilikat	siehe F.	0,16	Bs. 33, H. 98, Sch. 140
		-Wismutsulfat	kl. Stb.	0,04	Bs. 34
		-Antimonat (Niobat)	siehe Sb.	—	Bs. 35, H. 99, Sch. 140
		-Chlorplatinat, -Cersulfat, -Sulfat, Nitrat, Carbonat, Acetat		—	H. 98 ff.
Nickel	$Ni^{\cdot\cdot}$	$K_2NiPb(NO_2)_6$	kl. ge. Wü.	0,008	Bs. 51
		-Ammonphosphat	q. Täf. . . .	0,01	„ 51
		-Oxalat, Ammonoxalat	m. Pu.	1	„ 51, H. 64
		Dimethylglyoximverbdg.	rote Ndl.-Büschel; dichr. (rotviol.-br.-ge.)	0,5	Sch. 93 (Tschugaeff)
		Ni S	schw. Ndschl.	0,0003	(1)
		Anilinreakt.	blassgr. Kryst.	—	Chem. Zentralbl. 1894, 694
		-Chlorid		—	St. 89
Niob	$NbO_3{}'$	Na-Niobat	Ndl., 6s. Täf., St.	0,9	Bs. 105, H. 104
Osmium	$OsO_4{}''$	K-Salz	rotviol. rh. Okt., Stb.	0,13	Bs. 87
		Cs- „	gr.-ge. Okt.		
		$N_4H_{12}OsCl_2$	hellge. Stb.	0,07	„ 87
Palladium	$Pd^{\cdot\cdot}$	PdJ_2	schw.-br. Ndschl.	0,1	Bs. 84
		-Ammonjodid	ge. rechtw. Gitter	—	„ 84
		Tl_2PdCl_4	hellbr. Stb. u. Ndl.	0,2	„ 84
		-Thallorhodanid	br. rechtw. Rosetten, Pr.	0,07	—
		Ca-Oxalatreakt.	br.-ge. Haare	0,5	—
		-Diammoniumchlororhodat	viol. Stb., Rauten	—	Bs. 226
		-Osammoniumchlorid	br. Büschel, R. . . ., Hobelspähne	—	„ 227

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Phosphor	PO_4'''	Ammoniummagnesiumphosphat	siehe Mg.	0,024	Bs. 114, H. 108
		Ammoniumphosphomolybdat	„ K.	0,045	„ 114, H. 110
		Silberphosphat	ge. St.	—	H. 109
	P_2O_7''''	Luteokobaltsalz	ge. Ndl., Pr., Rauten	—	Bs. 116
Platin	$Pt^{\cdot\cdot}$	Cupridiammonium-Chloroplatinit	violette Ndl.	0,06	Bs. 82
	$Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	Kalium-Chlorplatinat	siehe K.	0,6	Bs. 83
		Rubidium-Chlorplatinat	kl. ge. tess. Okt.	0,2	
		Thallium-Chlorplatinat	m. ge. Pu; sehr kl. Okt.	0,004	
		Anilinreakt.	lichtge. Pr.	—	W. B. 164
Quecksilber	$Hg^{\cdot}$	Hg_2Cl_2	erst feine Ndl., dann Körner	0,25	Bs. 78, H. III.
		Hg_2CrO_4	rote Kreuze . . .	0,5	„ 78
		Hg_2SO_4	monokl. Pr., X.	—	H. III
		Hg	Tröpfchen	10	Sch. 24
	$Hg^{\cdot\cdot}$	HgJ_2	siehe J.	0,075	Bs. 79, vrgl. Sch. 26
		Hg_2Cl_2	„ oben	0,05	„ 79
		Hg-Co-Rhodanid	„ Co.	0,04—0,01	„ 80, Sch. 26, 27
		Sulfid	schw. Ndschl.	0,005	(1)
Rhodium	Rh	-Kalium(Cs)nitrit	ge. Wü. Cs. m. 6 s. St.	0,09	Bs. 86
		-Oxalat	feine Ndl.	0,4	„ 87
		Ammonium-, Cuprammonium-Palladammonium-Vrbdgn.			„ 86, 226
Rubidium	$Rb^{\cdot}$	Silicomolybdat	siehe Cs.	0,7	Bs. 38
		-Chlorplatinat	„ Pt.	0,5	„ 38
Ruthenium	Ru	Fällung m. CsCl . . .	br. Körner	0,8	Bs. 87
		Färbung „ NH_4CNS	rote Färbung	1,2	„ 87
Sauerst.	OH'	Lackmus (auf Seidenfaser)	bl. Färbung	0,0002	Seite 47

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Schwefel	S''	PbS (Faden)	schw.-br. Ndschl.	0,004	(1)
		Gips	siehe Ca.	—	(5)
	SO_4''	Gips	„ „	0,6	Bs. 120, H. 32
		Cs-Alaun	„ Al	0,36	„ 121
		$PbSO_4$	„ Pb	0,018	„ 121
		Benzidinsulfat	Ndl., Täf., gerade Auslösch., „+ Doppelbr.“.	0,054	„ 121
		Herapathit	rote Täf., Rosetten, dichr. (farbl.-rot-viol.)	—	„ 121
Selen	SeO_3''	Se	rote Flocken	0,15—0,6	Bs. 123, St. 93
		SeJ_4	roter Ndschl.	1,5	Bs. 123, St. 93
Silber	$Ag^{\cdot}$	$AgCl$	siehe Cl.	0,1	Bs. 41, H. 117, Sch. 27
		$Ag_2Cr_2O_7$	„ Cr.	0,15—0,3	Bs. 41, H. 118, Sch. 29
		-Arsenit, -Arsenat, -Phosphat, -Oxalat, -Karbonat			H. 117 ff.
		Ag_2S	schw. Ndschl.	0,003	(1)
Silicium	SiO_3'' SiF_6''	Na_2SiF_6	siehe F.	0,005 μg Si	Bs. 95, H. 120
		Rubidiumsilikomolybdat	„ Rb.	0,004 „ „	„ 95
		Malachitgrün- und Fuchsin-Adsorptionsverbindg.	gr. Flocken rote „	—	Bs. 96
		Färbung mit Methylenblau	bl. „	—	(6)
Stickstoff	$NH_4^{\cdot}$	$(NH_4)_2PtCl_6$	wie K_2PCl_6	0,1	Bs. 117 ff.
		-Mg-Phosphat	siehe Mg	—	
		-Pd-Chlorid	„ Pd	—	
	NO_2'	Jodstärke	„ J	0,25	Bs. 116
	NO_3'	Cinchonaminsalz	Q., R.	—	„ 116
		$Ba(NO_3)_2$	siehe Ba.	—	„ 116
		Nitronverbdg.	feine Ndl.	—	Ch. Zentralbl. 07, I, 302

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Strontium	Sr··	$SrSO_4$	ähnlich m. $BaSO_4$; grössere F.	0,2	Bs. 65, H. 121
		$SrCrO_4$	ge. Pr., Kugeln, Ndl. kurze hx. Pr. . .	0,8—0,1	„ 66, Sch. 115 (Autenrieth)
		-Oxalate	tetr. Pr., Okt.	0,8	Bs. 67, Sch. 119, H. 122
		-Jodat	Ndl.	0,1	Sch. 119 (St. Benedict)
		-Karbonat	Kugeln, Stb., Ndl.	0,4	H. 123, Bs. 67
		-Tartrat	wie Ca.	0,4	Bs. 66
		-Antimonyltartrat	wie Ba.	—	W. B. 168
Tantal	Ta	K-fluorotantalat	dünne Pr.	6	Bs. 106
		Na-Tantalat	wie Niobat	1,2	„ 106
Tellur	TeO_3''	Te	dunkle Häutchen	6 μg Te	Bs. 124, bz. H. 124
		Cs_2TeCl_6	ge. Okt.	0,3 „ „	
		TeJ_4?	dunkle Rauten, 6 s. Körner, Stb.	0,6 „ „	
		TeO_2	Tröpfch. (Sublimat), rh. Täf.	—	
Thallium	Tl·	$TlCl$	siehe Cl	0,16	Bs. 39, H. 125
		TlJ	„ J	0,03	„ 39, H. 125
		Tl_2PtCl_6	„ Pt	0,008	„ 39
		Tl_2MoO_4	„ Mo	—	„ 39
		-Chromat	ge. Ndl.	—	„ 39, H. 125
		-Oxalat	Taf. v. rh. Umriss	—	H. 125
Thor	Th····	-Sulfat	erst dünne Ndl., dann dicke Pr.	30	Bs. 93, H. 127
		-Oxalat	m. Pu.; q. Täf.	0,1	„ 93, H. 127
		-Tl-Karbonat	kleine Rauten	0,05	„ 93
		-Na-Sulfat	„ Pr.	—	H. 129
		-Tl-Sulfat	Rhomben u. Py.	—	W. B. 170
		-K-Sulfat	6s. Täf., ru. Scheibch.	—	„ „ 170
Titan	TiO_3'', TiF_6''	K-fluorotitanat	R., 8-Ecke, 6-Ecke	6	Bs. 90, H. 131
		Rb „	ähnlich d. K, kleiner	1	„ 90
		Färbg. m. K_4FeCy_6	ge.-br. Färbung	—	„ 90
		Ti-Na-Phosphat	Rhb.-ähnliche oder 6 s. Täf.	—	H. 130
		Na-fluorotitanat	hx. Pr.	—	H. 130

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. µg	Lit.-Nachw.
Uran	$UO_2^{\cdot\cdot}$	-Na-Acetat	siehe Na	0,6 µg U	Bs. 128, H. 132
		-Tl-Karbonat	„ Tl	0,1 „ „	„ 128
		-Acetat	rh. Pr. . .	—	H. 132
		-Oxalat	ge. q. Lamellen	—	H. 133
Vanadin	VdO_3'	NH_4VdO_3	kl. Linsen	0,3 µg Vd	Bs. 103, H. 134
		$Ag_4Vd_2O_7$	ge. bis or. kl. Pr., St.	0,07 „ „	„ 103, H. 136
		Thallo-Chloro-vanadat?	ge. hx. Rosetten	0,07 „ „	„ 103
		K-Divanadat	ge. rhomboidale, 6s. u. 8s. Täf.	—	H. 135
		Thallovanadat	dem vorig. ähnlich	—	H. 136
Wasserst.	$H^{\cdot}$	Lackmus (a. Seidenfaser)	Rotfärbung	0,00003	Seite 47
Wismut	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	-K-Oxalat	ähnlich m. $CaC_2O_4 H_2O$	0,3—0,01	Bs. 107, Sch. 65
		Rb-Chlorobismutit	dünne Rauten und Sechsecke	0,13—0,1	„ 107, „ 66
		-K-Sulfat	siehe K.	0,3—0,1	„ 109, „ 68
		-Oxychlorid und -jodid	weisser, bez. br. Ndschl.	0,4	„ 107
		Reakt. m. Thiokarbamid und Thallonitrat	ge. Ndl.	—	„ 109
		bas. u. neutr. Nitrat,		—	H. 138
		Arsenat		—	H. 138
Wolfram	WoO_4''	WoO_3	ge. Ndschl.	1,6 µg Wo	Bs. 127
		Ammoniumphosphowolframat	wie -molybd. aber ungefärbt	0,12 „ „	„ 127
		Tl_2WoO_4	wie -molybdat	0,008 „ „	„ 128
		Ammonwolframat, Baryum-,Calcium-		—	H. 142 ff.
Yttrium	$Y^{\cdot\cdot\cdot}$	Oxalate	Spiesse u. Büschel . .	0,03,5	Bs. 61, H. 149
		Sulfat	Ta . . .	—	H. 148
		Karbonat	kl. Py.	—	W. B. 173

Element	Ion	Erkennungsform	kurze Charakteristik	Empf.-Gr. μg	Lit.-Nachw.
Zink	$Zn^{\cdot\cdot}$	-Na-Karbonat	m. Tetraëder, ru. Körner	0,01	Bs. 52, Sch. 104
		-Oxalat	kl. Pr., Täf. ru. Körner . . .	0,1	„ 53, „ 107 H. 151
		-Mercurirhodanid	gegabelte, gefiederte Formen . . .	0,1	Bs. 54, Sch. 107
		-Ferricyanid	kl. q. Täf.	0,05	„ 54
		-Thallophtalat	rhomboidale, 6 s. Täf.	—	„ 54, Sch. 107
		-Ammonphosphat (arsenat)	wie Mg.	—	„ 54
		-Chromat	kl. hx. Täf., Kugeln	—	„ 54, H. 153
		Reakt. m. Nitroprussid-Na.	lachsfarb. Wü.	0,01	Sch. 107 (Bradley)
		Rinmanns Grün	gr. Färbg.	—	
Zinn	$Sn^{\cdot\cdot}$	Au-Purpur	rote Färbg.	0,07, 0,003	Bs. 89, (1)
		Hg_2Cl_2	siehe Hg.	0,07	„ 89
		K_2SnCl_4	rh. Kryst.	—	Streng, Berl. B. 22, Ref. 34
		-Oxalat	schmale X, gefied. Taf., St. Sargdeck.	0,1	Streng l. c., H. 155
		-Arsenat	zerfaserte Lamellen	—	H. 155
		-Sulfür	br. Färbg.	0,1	(1)
	$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Cs_2(Rb_2)SnCl_6$	siehe Cs.	0,45—0,01	Bs. 89, vrgl. Sch. 53 H. 156
Zirkon	$Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	-K-Oxalat	ähnlich Strontiumoxalat	0,06	Bs. 91
		K_2ZrF_6	r. Pr.	5	„ 91
		Rb-Verbindg (Rb_3ZrF_7)	Okt., sechs. Tafeln	0,5	„ 91
		Na-Zirkoniat, K-	kl. hx. Täf.	—	H. 156
		-Oxychlorid	flache Pr.	—	H. 158, auch Z. anorg. Ch. 46, 456 (Ruer)

Beschreibung einzelner Reaktionen.

Wie beim gewöhnlichen analytischen Gang genügt auch in der mikrochemischen Analyse oft eine einzige Reaktion oder eine kleine Anzahl von Reaktionen zur sicheren Identifizierung des aufzusuchenden Stoffes. Da wir vor allem die genaue Bekanntschaft mit einigen ausgewählten, einfachen Reaktionen anstreben und da sie für die Ziele des vorliegenden Werkchens auch ausreicht, sollen im folgenden von den in den Tabellen zusammengestellten Reaktionen nur einige wenige eingehender beschrieben werden. Bei den Kationen wird dabei die Anordnung und wesentlich auch der Gang befolgt werden, deren sich N. Schoorl in den oben zitierten Abhandlungen bedient hat; der massgebende Grund hierfür ist, dass wir in Übereinstimmung mit dem genannten Forscher die mikrochemische Analyse nicht für sich allein angewendet wissen wollen, sondern namentlich in Anlehnung an das gebräuchliche Verfahren und zu seiner Unterstützung. Wir wählen also die folgende bekannte Gruppeneinteilung und bemerken noch ausdrücklich, dass nur auf die wichtigsten Anionen und Kationen Rücksicht genommen wird.

A. Kationen.

1. $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$.
2. $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$.
3. $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$; $Hg^{\cdot\cdot}$.
4. $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$.
5. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$.
6. $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$.
7. $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$.
8. $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$.

B. Anionen.

1. SO_4'', PO_4''', BoO_3''', F', CO_3'', SiO_3''.
2. Cl', Br', J', S''.
3. NO_3', NO_2', ClO_3'.

Das Wasser

steht als kaum dissoziierter Stoff ausserhalb dieser Einteilung. Wir wollen es darum und weil es zu den wichtigsten Stoffen

zählt, gleich vorweg behandeln. In der Regel bedient sich der Mikrochemiker des gebräuchlichen Verfahrens, d. h. er erhitzt den zu prüfenden Stoff im einseitig geschlossenen Röhrchen auf eine passende Temperatur und beobachtet, ob ein Beschlag entsteht, der natürlich noch weiter geprüft werden soll, z. B. mit Lackmusseide usw. Handelt es sich um besonders kleine Wassermengen, so kann man nach dem Vorschlag von Behrens[1]) ein in der Mitte ausgezogenes Röhrchen verwenden; in den einen weiten Teil wird — auf einem Stückchen Glimmer — die Substanz eingeschoben, hernach wird dieser Teil so zugeschmolzen, dass sie sich in einem kleinen Kölbchen befindet, dessen Hals der kapillare Teil des Röhrchens darstellt. Erhitzt man nun dieses Kölbchen, so ist das Wasser leicht in die Verjüngung zu treiben und man wird $^1/_2$ mg leicht als Kondensat wahrnehmen. Ist die Wassermenge erheblich kleiner, so kann sie mitunter noch sichtbar gemacht werden, wenn man mittels eines Drahtes eine Spur Malachitgrün, Methylenblau oder Permanganat in den kapillaren Teil einführt. Welche dieser Substanzen den Vorzug verdient, muss mit Rücksicht auf den vorliegenden Fall erwogen werden.

Nachweis von Feuchtigkeitsspuren nach W. Biltz[2]).

Die Methode beruht darauf, dass Kaliumbleijodid in Berührung mit Wasser zum Teil unter Abscheidung von Bleijodid zerfällt. Da das erstere Salz farblos ist, markiert sich der Zerfall durch den Farbenumschlag in gelb.

Eine filtrierte, warme Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 cm^3 Wasser wird mit einer warmen Lösung von 15 g Jodkalium in 15 cm^3 Wasser vermischt. Beim Erkalten verschwindet der zuerst ausfallende gelbe Niederschlag und die Masse gesteht zu einem Brei weisser Nädelchen. Das scharf abgesaugte Präparat wird in 15—20 cm^3 Aceton zu einer gelben Flüssigkeit gelöst und die Lösung filtriert. Man kann das Reagens entweder als solches verwenden oder mit dem doppelten Volumen Äther fällen. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Beim Aufbewahren färbt sich das Salz schwach gelb. Es kann in Substanz verwendet werden oder in Form von Reagenspapier.

[1]) Anorg. T. S. 150.

[2]) Berl. Ber. 40, 2182 (1907).

Im letzteren Fall adjustiert man einen Erlenmeyer-Kolben mit einem Kork, in welchem zwei Tropftrichter, ferner eine Zu- und Ableitungsröhre für Luft eingesetzt sind. In den Kolben kommt getrocknetes Filtrierpapier, in den einen Trichter eine 20prozentige Lösung von Kaliumbleijodid in Aceton, in den zweiten die auf Wasserspuren zu prüfende Flüssigkeit. Man lässt die Lösung auf das Papier tropfen und leitet hierauf einen mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Luftstrom hindurch bis das Aceton vertrieben ist. Schliesslich lässt man die zu prüfende Flüssigkeit aus dem zweiten Tropftrichter eintreten.

Die Anwendung des festen Salzes geschieht in ähnlicher Weise, ist aber vielleicht nicht so exakt. — Der Übergang in gelb ist an kleinen Teilchen im auffallenden Licht unter dem Mikroskop gut wahrnehmbar. Über weitere Methoden vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung S. 85 und ferner Emich, Monatshefte für Chemie **22**, 670. — An dieser Stelle darf der Mikro-Exsiccator von Schroeder van der Kolk[1]) erwähnt werden: Man bringt ein Tröpfchen konzentrierte Schwefelsäure in einen hohlgeschliffenen Objektträger und das auszutrocknende Objekt auf das Deckglas, mit welchem der Hohlschliff verschlossen wird. Die Wasserentziehung geht in einigen Augenblicken vor sich und man wird deshalb auf diese Weise z. B. nur selten brauchbare Kryställchen von hygroskopischen Substanzen gewinnen können.

A. Kationen.

1. Die Silbergruppe: Blei, Quecksilber, Silber.

Blei.

1. Von den zahlreichen Reaktionen des Bleis soll vor allem der Nachweis als Kaliumkupferbleinitrit $K_2PbCu(NO_2)_6$ eingehender besprochen werden. Die Abscheidung dieses von H. Behrens zuerst angewandten, von van Lessen analysierten[2]) Tripelsalzes wird durch eine lokal ziemlich hohe Konzentration des Kupfers begünstigt. Das Salz ist zwar in Wasser nicht gerade schwerlöslich, wohl aber ist seine Löslichkeit in dem gleich zu erwähnenden Reagens eine geringe. Schoorl gibt (l. c.) etwa

[1]) Z. f. wissensch. Mikroskopie XI. 419.
[2]) Ch. Zentralbl. 1891, II, 148.

folgende Vorschrift: Die auf Blei zu untersuchende, neutrale oder saure Lösung wird mit einer passenden Quantität (s. u.) Kupferacetat befeuchtet und auf einer möglichst kleinen Fläche des Objektträgers bei mässiger Temperatur bis zur Trockene eingedunstet. Man lässt den Rückstand ganz abkühlen, und benützt diese Zeit, um eine Mischung von gleichen Volumteilen Wasser, Eisessig und konzentrierter Ammonacetatlösung zu bereiten. Von dieser Mischung wird ein kleiner Tropfen mit einem gleichgrossen Tropfen gesättigter Kaliumnitritlösung gemischt[1]. Mit diesem Reagens befeuchtet man den oben erwähnten Rückstand, wobei darauf zu achten ist, dass der Objektträger nicht gekratzt werde, damit keine zu kleinen Krystalle entstehen. Die Reaktion gelingt auch mit Bleisulfat (warum?).

Das Tripelnitrit bildet dunkelbraune bis schwarze, würfelförmige Krystalle, deren Grösse 10—25 μ betragen kann[2]. Sie werden durch Ammoniak entfärbt. Nach Behrens kann man die Empfindlichkeit dieser Reaktion durch Zusatz von Cäsiumchlorid steigern, da dann das weit schwerer lösliche, allerdings auch kleiner krystallisierende Cäsiumtripelsalz ausfällt. Es ist hiebei aber (wie Schoorl bemerkt und der Verf. bestätigen muss) grosse Vorsicht erforderlich, da unter den angegebenen Bedingungen auch bei Abwesenheit von Blei leicht eine Krystallfällung entsteht, die mit dem Tripelsalz verwechselt werden kann.

Die Reaktion wird durch die Gegenwart anderer Stoffe im allgemeinen nicht gestört. Neben der 100fachen Quantität Quecksilberchlorid konnte Schoorl 0,1 μg Chlorblei noch nachweisen, neben der 300fachen nicht mehr.

Weitere Grenzverhältnisse liegen zwischen Cu : Pb = 1 : 1000 bis 300 : 1, für den Bleinachweis ist das Verhältnis Cu : Pb = 10 : 1 am günstigsten; darnach ist der Zusatz von Kupfersalz annähernd zu bemessen. Bei sehr kleinen Mengen ist ein entsprechend kleiner Tropfen des Reagenzes zu nehmen, wobei wegen der Adhäsionsverhältnisse an Stelle einer Platinnadel eine feine Glasspitze zweckmässig sein kann. Auch wird man die Probe beiseite legen und die definitive Entscheidung erst nach einer Viertelstunde treffen.

---

[1] Beiläufig dieselbe Lösung wird erhalten, indem man einen Tropfen gewöhnl. Essigsäure erst mit Ammonacetat und dann mit Kaliumnitrit sättigt.

[2] Behrens, Anleitung S. 76.

2. Recht charakteristisch ist auch das Bleichromat; man erhält es aus neutralen oder essigsauren Lösungen als feinen gelben Staub, bei Gegenwart von Salpetersäure entstehen stark lichtbrechende Stäbchen und Rauten. Wird der Niederschlag nach Entfernung der Mutterlauge (mittels Filtrierpapier) in Kalilauge gelöst und ein Körnchen Ammoncarbonat hinzugefügt, so erhält man kurze, ausgefranste Stäbchen und Sterne des basischen Chromats von ziegel- bis orangeroter Farbe; sie sind zwar recht klein aber an Farbe und Gestalt sehr charakteristisch[1]).

3. Um das Bleisulfid zum Nachweis zu verwenden, kann man in verschiedener Weise verfahren. Beispielsweise soll das Arbeiten mit dem „Sulfidfaden" beschrieben werden. Zur Herstellung desselben wird Schiesswolle wiederholt abwechselnd in ca. 15%ige Lösungen von Zinksulfat und Schwefelnatrium getaucht, darnach gut abgepresst, abgespült und getrocknet. Dieses Reagens ist in einer trockenen Atmosphäre jahrelang haltbar; es soll sich in 1%iger Silberlösung schwarz färben.

Zur Ausführung der Reaktion entnimmt man dem Vorrat eine einzelne Faser, von deren tadelloser Beschaffenheit man sich vorerst wie bei der Lackmusseide (S. 47) mittels des Mikroskops überzeugt; hierauf bringt man die Faser, wie ebenfalls a. a. O. beschrieben, in das zu untersuchende Tröpfchen. Ist es neutral, so erscheint das eingetauchte Ende bei Gegenwart von Blei zunächst gelb, erst nach stundenlanger Einwirkung wird es schwarz, ebenso, wenn man es mit 15fach verdünnter Salpetersäure oder mit Schwefelammon behandelt. Hypochlorit bleicht den geschwärzten Faden, Kaliumbichromatlösung erzeugt hierauf gelbe Färbung, welche (Unterschied von Wismut) durch alkalisches Zinnchlorür nicht reduziert wird.

4. Zu den mikrochemisch wichtigeren Salzen gehören endlich noch Chlorblei, Jodblei und Bleisulfat[2]). Die ersteren bilden tafelförmige, bzw. prismatische Krystalle, die man aus heissem Wasser umkrystallisieren kann, dem passend eine Spur Essigsäure zugesetzt wird. Die Romboide des Chlorids haben einen spitzen Winkel von 59°, die Prismen zeigen gerade Auslöschung und Additionsfarben in der Längsrichtung[3]). Das Jodid bildet meist

---

[1]) Behrens Anleitung S. 204.

[2]) Behrens Anleitung S. 72.

[3]) Genaue krystallogr. Angaben: Groth, Chem. Krystallogr. I, 219.

sechsseitige citronengelbe Tafeln, die wegen ihrer geringen Dicke oft die Farben dünner Blättchen aufweisen. Bei Beurteilung der Farbe ist auffallendes Licht zweckmässig. Ein Überschuss von Kaliumjodid ist bei der Fällung zu vermeiden, da sich sonst das farblose, lösliche Doppelsalz bilden kann. Bleisulfat lässt sich in verschiedener Weise, z. B. aus konzentrierter Schwefelsäure umkrystallisieren, die Krystalle sind vorzugsweise kleine Rauten[1]). Hübsche Krystalle erhält man aus Salzsäure oder Salpetersäure. Man bringt einen Tropfen auf die Probe, bedeckt mit einem kleinen Uhrglas, erwärmt, lässt abkühlen und entfernt dasselbe[2]). Von Bariumsulfat, dem es teilweise in den Löslichkeitsverhältnissen ähnlich ist, unterscheidet es u. a. das Verhalten zu Lauge und Ammonacetat. Über die Erkennung von Vitriolbleierz vergleiche J. Lembergs Untersuchungen[3]).

Quecksilber.

1. Zur Erkennung der Merkuroverbindungen wird die Bildung von weissem Kalomel $Hg_2 Cl_2$ — aus stark verdünnten Lösungen vorübergehend feine Nadeln (Haushofer) — benützt. Ammoniak schwärzt den Niederschlag, was bei auffallendem Licht zu konstatieren ist. Kleine Flüssigkeitsmengen kann man an einem Baumwollfadenende eindunsten lassen und hierauf mit Ammoniak räuchern.

2. Grössere Quecksilbermengen werden am sichersten ins Metall übergeführt. Liegt ein Sublimat von Chlorür vor (der gewöhnliche Fall), so kocht man mit Soda und wäscht das Oxydul durch Abspülen des Objektträgers gut aus. Nach sehr vorsichtigem Trocknen wird gegen einen kalten Objektträger sublimiert und hierauf mit einem Platindraht zusammengestrichen; die Quecksilberkügelchen zeigen im auffallenden Licht unter dem Mikroskop schöne Reflexbilder. Empfindlichkeitsgrenze etwa 10 μg Quecksilber[4]).

3. Um eine Merkuroverbindung in Quecksilberchlorid überzuführen, dampft man mit einem Tropfen Königswasser vor-

---

[1]) Haushofer M. R. 26.

[2]) Behrens, mikrochem. Technik, S. 20; Haushofer M. R. 27; Bourgeois, Groth, Chem. Krystallogr. II, 391; daselbst auch genaue krystallogr. Angaben.

[3]) Ch. Zentralblatt 1901, I, 278.

[4]) Schoorls Beitr. S. 24.

sichtig (Flüchtigkeit des $HgCl_2$) ab; hierauf kann die Überführung in Merkurikobaltrhodanid[1]) $HgCo(CNS)_4$ stattfinden, indem man den Rückstand (unter der Lupe) mit einer sehr kleinen Menge einer Lösung von Kobaltacetat und Rhodanammon befeuchtet. Es entstehen die blauen Krystalle, welche beim Kobalt näher beschrieben werden. Da das Doppelsalz mitunter übersättigte Lösungen bildet, prüft man den dunkelblauen Tropfen jedesmal noch weiter durch Berührung seines Randes mit einer „infizierten“ Platinnadel. Das heisst man führt die Reaktion in einem Tropfen daneben aus, senkt die Nadel ein und wischt sie event. teilweise mittels Filtrierpapier ab[2]). — Das früher erwähnte Reagens, die Kobaltrhodanammonmischung, krystallisiert bei längerem Stehen in langstrahligen, hellblauen Aggregaten, die mit der Quecksilberverbindung nicht verwechselt werden können.

4. Merkurisalzlösungen geben übrigens auch bekanntlich eine schöne Reaktion mit Jodkalium, welche zwar nicht sehr empfindlich, aber doch recht charakteristisch ist und sich deshalb beim Vorhandensein grösserer Substanzmengen sehr empfiehlt: die Fällung ist zuerst gelb, dann rot und der Übergang ist unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht gut wahrzunehmen. Ist versehentlich ein Überschuss von Jodkalium angewendet worden, so fügt man ein Körnchen Kupfervitriol zu. Auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, welche man nach und nach zusetzt[3]), bewirken Ausscheidung des Jodids aus der Kaliumquecksilberjodidlösung.

Silber.

1. Chlorsilber $AgCl$ ist durch das Verhalten, welches auch in der Makroanalyse Anwendung findet, d. h. durch die Löslichkeitsverhältnisse (NH_3, HNO_3) gut gekennzeichnet. Die ammoniakalische Lösung setzt beim Verdunsten kleine tesserale Krystalle[4])

---

[1]) Entdeckt von P. T. Cleve (J. prakt. Ch. 91, 227 [1864]), von H. Behrens in die mikrochem. Analyse eingeführt.

[2]) Es darf hier erwähnt werden, dass Impfversuche zwar nicht bei dieser Reaktion, aber doch mitunter von bemerkenswerten Verzögerungserscheinungen begleitet sind. Vgl. Behrens, mikrochem. Technik S. 24, 25 u. 32. Auch sind bei Impfversuchen Täuschungen möglich: Sommerfeldt, Z. anorg. Ch. 69, 51 (1911).

[3]) Behrens, mikrochem. Technik S. 22.

[4]) Haushofer, M. R. 117, O. Lehmann, Mol.-Physik, I, 513. Um halbwegs grössere Krystalle von Chlorsilber zu erhalten, darf man (wie in

ab, deren Bildung aber durch die Gegenwart von Blei- oder Quecksilber(oxyd-)salzen sehr beeinträchtigt wird[1]).

2. Silberbichromat $Ag_2Cr_2O_7$ erhält man aus mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen durch Einlegen eines Körnchens Kaliumbichromat in Form prächtiger, orange- bis blutroter Krystalle[2]). Es sind Rechtecke, Rauten und Spiesse, welche bis zu 2 mm gross werden können. Der spitze Winkel der Rauten wird verschieden gefunden: 43° (Behrens), 72°, ferner 58—59° (Haushofer); schwach dichroitisch (Schoorl).

Um Chlorsilber in's Chromat zu verwandeln, wird es gewaschen, am Objektträger angeschmolzen und mittels Zink und Salzsäure reduziert. Man wäscht neuerdings, erst mit Säure, dann mit Wasser, löst in Salpetersäure, schleppt event. vom Nichtgelösten ab, dampft ein, löst in ca. 5%iger Salpetersäure, fügt Bichromat zu und lässt nötigenfalls eindunsten[3]).

Prüfung eines Gemisches von Chlorblei, Chlorsilber und Quecksilberchlorür nach N. Schoorl.

I. Nasser Weg.

1. Der ausgewaschene Niederschlag (maximal etwa 10 mg) wird mit einem grossen Tropfen Wasser (ca. 0,1 cm^3) am Objektträger aufgekocht und möglichst schnell abgeschleppt: die Lösung enthält Chlorblei, welches entweder unmittelbar oder nach dem Einengen auskrystallisiert und durch Form und chemisches Verhalten

ähnlichen Fällen öfter) das Ammoniak nicht frei verdunsten lassen. Die Probe wird vielmehr mit einem Uhrgläschen oder dergl. lose bedeckt. Sollen die Krystalle von der Mutterlauge getrennt werden, so bringt man den Objektträger in geneigte Lage und zieht den Abflusskanal zuerst nach aufwärts. Hierauf wird erst in dieser Lage, später unter allmählichem entgegengesetztem Neigen abgesaugt (Behrens, Mikrochem. Technik S. 20.) — Über Nachweis von Ag-Spuren s. auch G. Stafford-Whitby, Z. anorg. Ch. 67, 62.

[1]) Namentlich gibt Quecksilberchlorid mit überschüssigem konz. Ammoniak eine Krystallfällung, welche bei flüchtigem Betrachten ein wenig an Chlorsilber erinnert.

[2]) Der Versuch eignet sich sehr zur Projektion: Man macht einen Vaselinring am Objektträger, bringt einen grossen Tropfen Lösung hinein, der zu gleichen Teilen aus 2%igem Silbernitrat und 10%iger Salpetersäure gemischt wurde und legt ein Deckglas auf, an welchem (mittels einer Spur Vaselin) ein etwa 1 mg schweres Bichromatstückchen hängt. Da der Objekttisch horizontal bleiben muss, ist Bildumkehrungsprisma oder Tubusspiegel erforderlich.

[3]) Schoorls Beiträge S. 30.

(Tripelnitritreaktion) identifiziert wird. Sind nur Spuren von Blei vorhanden, so wird mit verdünnter Salzsäure anstatt mit Wasser ausgekocht (bas. Salze), es ist aber zu beachten, dass bei Anwesenheit von Quecksilber von diesem hierbei ein Teil in Lösung geht (Luftsauerstoff). Als Grenzverhältnis wird Ag : Pb = 100 : 1 angegeben, für Quecksilber ist es ungünstiger.

2. Der Rückstand wird mit Ammoniak betupft, um Quecksilber aufzufinden; die Schwarz- bezw. Graufärbung ist noch beim Verhältnis Hg : Ag = 1 : 100 gut sichtbar. Man erwärmt schwach, um das Ammon zu vertreiben, kocht mit Königswasser und dampft die Lösung vorsichtig (s. o.) zur Trockene ab. Schliesslich wird das Quecksilberchlorid mit Wasser ausgezogen und die Kobalt-Rhodanidreaktion angestellt. Der Rückstand wird selbstverständlich gewaschen, hierauf mit Ammoniak ausgezogen und zur Krystallisation des Chlorsilbers hingestellt. Die Scheidung soll noch beim Verhältnis Hg : Ag = 100 : 1 gelingen.

II. Trockener Weg (frakt. Sublimation).

1. Man erhitzt zuerst in der Ecke des Objektträgers über dem Mikrobrenner, wobei sich Quecksilberchlorür verflüchtigt und bei Vorhandensein von 10 μg ein deutliches Sublimat erzeugt, wenn es maximal mit der tausendfachen Menge von einem der beiden anderen Chloride gemischt ist. Das zurückbleibende Gemenge soll nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden. Die Prüfung des Sublimats geschieht, wie oben („Quecksilber 2.") angegeben.

2. Den Rückstand dampft man mit Salzsäure ab, um basisches Chlorblei in das neutrale Salz zu verwandeln, bringt auf ein Stückchen Nickelblech, sublimiert das Chlorblei bei schwacher Rotglut ab und prüft durch Überführung in das Tripelnitrit.

3. Der Rückstand, welcher ausser Silber meist noch Blei enthalten wird, gibt beim Glühen in der Reduktionszone metallisches Silber, welches mit einer Nadel abgekratzt und in Salpetersäure gelöst wird; weitere Prüfung mit Bichromat. Die Trennung gelingt nicht mehr beim Verhältnis Ag : Pb = 100 : 1. Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Bleimengen, so sollen die Chloride durch wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Schwefelsäure (im Platintiegelchen von 1 cm^3 Inhalt) in die Sulfate übergeführt und diese mit heissem Wasser getrennt werden, welche Methode bis zum Verhältnis Ag : Pb = 1 : 2000 entspricht[1]).

[1]) Über eine kombinierte Methode vgl. Schoorls Abhandlung S. 39.

2. Die Gruppe der sauren Sulfide: Arsen, Antimon, Zinn.

Arsen.

1. Von den mikrochemischen Reaktionen des Arsens ist die Überführung in Ammoniummagnesiumarsenat $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$ wichtig. Man erhält den Niederschlag z. B., wenn man eine ammoniakalische Lösung der zu prüfenden Substanz, die das Arsen natürlich als Arsenat enthalten muss, mit einem Körnchen Magnesiumacetat versetzt. Saure Lösungen können auch mit dem Magnesiumsalz versetzt und hierauf mit Ammoniak geräuchert werden. Die Krystalle unterscheiden sich gestaltlich unter dem Mikroskop nicht vom Ammoniummagnesiumphosphat, das man beim Magnesium beschrieben findet. Wird eine Kontrolle gewünscht, so wäscht man den Niederschlag aus und führt ihn durch Betupfen mit Silbernitratlösung in das braune Silbersalz über (Beobachtung bei auffallendem Licht). Ammoniummagnesiumphosphat wird bei dieser Behandlung gelb. Bei dem Versuch ist der Niederschlag aus einer chlorfreien Lösung herzustellen, da das Chlor am Objektträger nicht vollkommen aus dem Niederschlag ausgewaschen werden kann (Haushofer, Schoorl).

2. Schwefelarsen As_2S_3 ist durch die Farbe, die Löslichkeit in Ammoncarbonat und Schwerlöslichkeit in Salzsäure gut gekennzeichnet und darum ebenfalls zum Nachweis des Arsens geeignet; man kann sich bei dieser Reaktion des Sulfidfadens (Siehe Blei, S. 82) bedienen.

3. Die Bettendorfsche Probe, Reduktion der Arsenlösung mit einer Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure, kann in der Kapillare vorgenommen und die in schwarzbraunen Flöckchen abgeschiedene Fällung mittels der Zentrifuge gesammelt werden. Mit 1 μg Arsen erhält man eine kräftige Reaktion, die mit freiem Auge leicht erkennbar ist.

4. Über den Nachweis als Arsenspiegel nach Berzelius-Marsh vergl. die analyt. chemischen Werke und Dennstedt, Berl. Ber. 1911 S. 8ff.

Antimon.

1. Bei den Erkennungsformen des Antimons gibt Schoorl dem Cäsiumjodostibit[1]) den Vorzug; um diese Verbindung zu

[1]) Die Zusammensetzung scheint nicht ganz sicher festzustehen. Nach

erhalten, benutzt man eine Lösung, die nur so viel freie Salzsäure enthält, als zur Vermeidung der Oxychloridabscheidung erforderlich ist. Man bringt an zwei gegenüberliegende Stellen des Tropfens je ein Körnchen Cäsiumchlorid und Jodkalium; wo die beiden Reagenzien einander durch Diffusion erreichen, entstehen die Krystalle der Doppelverbindung: regelmässige Sechsecke und sechsstrahlige Sterne von orange- bis dunkelroter Farbe. Mitunter wird man vorher die farblosen Krystalle der entsprechenden Chlorverbindung wahrnehmen, welche sich später in charakteristischer Weise in das rote Jodosalz umwandeln. Enthielt die Lösung fünfwertiges Antimon, so entsteht freies Jod, dessen Krystalle sich von jenen des Doppelsalzes durch dunklere Farbe und durch Löslichkeit in Jodkalium unterscheiden. Liegt ein Sublimat vor, von welchem man vermutet, dass es Antimonoxyd sei, so setzt man ausser den genannten Reagenzien auch noch Salzsäure zu[1]).

Ist Zinn zugegen, so wird es vor dem Antimon gefällt; die tesseralen Oktaeder des Cäsiumchlorostannats (s. u.) können natürlich nicht mit der Antimonverbindung verwechselt werden. Die Reaktion gelingt noch bis zum Grenzverhältnis Sb : Sn = 1 : 100. — Wismut gibt eine ganz ähnliche Reaktion; zur Unterscheidung kann man die Krystalle gegebenenfalls nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Schwefelammon räuchern, wodurch (Betrachtung bei auffallendem Licht) die Antimonverbindung ihre Farbe nicht wesentlich verändert, während die des Wismutsalzes in dunkelbraun umschlägt[2]).

2. Am Sulfidfaden wird Antimon analog dem Arsen nachgewiesen.

Zinn.

1. Das Zinn wird in der Regel in das vierwertige Ion übergeführt, wenn es nicht schon in dieser Form vorliegt. Versetzt man seine stark salzsaure Lösung mit einem Körnchen Rubidiumchlorid, so entsteht die Verbindung Rb_2SnCl_6, Rubidiumchlorostannat. (Schoorl). Sie bildet farblose tesserale Oktaeder und

---

Wells und Metzger (Gmelin, Kraut, Friedheim III, II, 811) existiert nur ein Salz, $Cs_3Sb_2J_9$, Schoorl S. 57 erwähnt die Formel Cs_2SbJ_6, die versehentlich anstatt Cs_2SbJ_5 angegeben sein dürfte.

[1]) Behrens, mikrochem. Technik S 31.

[2]) Behrens Anleitung S. 111.

Tetraeder, welche eine Grösse von etwa 20 μ erreichen. Die Reaktion gelingt noch mit 0,01 μg, das Grenzverhältnis gegenüber dem letztbesprochenen Element ist Sb : Sn = 100 : 1.

Cäsiumchlorid liefert eine ganz ähnliche Verbindung[1]), welche entsprechend ihrer geringeren Löslichkeit kleinere Krystalle bildet. (Ist zugleich Eisen zugegen, so wird man das Auftreten von langgestreckten Rhomben beobachten, die vermutlich einem Chloroferrit angehören.)

2. Zinnchlorür bildet mit Chlorkalium ein schön krystallisierendes „Doppelsalz". — Will man das Reduktionsvermögen der Zinnoxydulverbindungen mikrochemisch verwerten, so tränkt man eine Baumwollfaser mit der betreffenden Lösung und bringt sie nach dem Eindunsten in eine Lösung von Goldchlorid, in welcher sich die Faser in kurzer Zeit violett färbt. Man unterlasse nicht, einen Parallelversuch von gleicher Dauer mit der Faser allein anzustellen.

Anmerkung. Kupfer-Zinnlegierungen werden mit Salpetersäure behandelt, der Rückstand von Metazinnsäure wird nach flüchtigem Auswaschen mittels Salzsäure und Wasser in bekannter Weise in Lösung gebracht und mit Rubidiumchlorid geprüft. Über den Nachweis des Kupfers und der anderen Metalle s. u.

Prüfung eines Gemisches der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn[2]).

Der Niederschlag wird in der Miniatur-Proberöhre mit 25%iger Salzsäure erhitzt (vergl. den Abschnitt über das Zentrifugieren S. 49), so lange noch Schwefelwasserstoff entweicht und mittels Ausschleuderns von der Lösung getrennt: Arsen bleibt wesentlich im Rückstand (der unter Umständen auch Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber in Spuren enthalten wird), Zinn und Antimon gehen in Lösung.

1. Der Rückstand wird mittels Königswasser in Lösung gebracht, am Objektträger abgedampft und die zurückbleibende Arsensäure als Ammoniummagnesiumverbindung erkannt.

2. Die Lösung wird wenn nötig konzentriert, aber nicht zur Trockene gebracht und in zwei Teile geteilt; den einen prüft man

---

[1]) Haushofer, M. R. S. 31.

[2]) Schoorls Beiträge S. 55.

mittels Rubidiumchlorid auf Zinn, den anderen mittels Cäsiumchlorid und Jodkalium auf Antimon. Ist nur sehr wenig Substanz vorhanden, so kann die zweite Probe genügen: man wird bei sorgfältiger Durchmusterung die kleinen, farblosen Oktaeder der Zinnverbindung neben den roten Sternen des Jodostibits wahrnehmen können.

Anmerkungen. 1. Sind nur Spuren von Zinn, z. B. $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ vom Gewichte des Antimons vorhanden, so kann man das Verhältnis der beiden verbessern, indem man die gemischten Sulfide mit 3—4%iger Salzsäure kocht. Es wird dann relativ mehr Zinn als Antimon gelöst und der Nachweis kann dadurch ermöglicht werden.

2. Ist umgekehrt eine Spur Antimon neben viel Zinn aufzusuchen, so fällt man das erstere aus der salzsauren Lösung mit Stanniol[1]). Das reduzierte Antimon wird mit Salpetersäure erwärmt, der Tropfen zur Trockne gebracht, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Cäsiumchlorid und Jodkalium geprüft. Auf diese Weise kann das Grenzverhältnis ebenfalls auf 1:1000 und weiter gebracht werden.

3. Um Spuren von Arsen neben grösseren Mengen der beiden anderen Begleiter zu erkennen, destilliert man die Sulfide mit Salzsäure von 25% und fängt das Destillat in Schwefelwasserstoffwasser auf, in welchem sich Flöckchen von Schwefelarsen finden werden, die man in bekannter Weise weiter prüft. Es kann auf diese Weise 1 Teil Arsen neben der 1000fachen Menge Antimon ermittelt werden[2]).

3. Die Gruppe der basischen Sulfide: Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Quecksilber.

Blei.

Die Reaktionen des Bleis sind schon in einem früheren Abschnitt besprochen worden; hier müssen wir hinzufügen, dass das Eintreten der schönen Tripelnitritreaktion durch die Gegenwart von Wismut verhindert wird. Von anderen Metallen stören: die 100fache Menge Cadmium und wie schon bemerkt, die 300fache Menge Kupfer[3]).

[1]) Käufliches Stanniol ist für diese Zwecke zu unrein, man lässt daher ein wenig reines Zinn auswalzen.

[2]) Schoorls Beiträge S. 61.

[3]) Daselbst S. 64.

Wismut.

1. Von den Reaktionen des Wismuts ist die besonders charakteristisch, welche auf der Bildung des Kalium-Wismutsulfats $K_3Bi(SO_4)_3$ beruht[1]. Man bringt in den Tropfen, welcher etwas freie Salpetersäure enthalten soll, ein Körnchen Kaliumsulfat oder -hydrosulfat und sieht in kurzer Zeit farblose sechsseitige Blättchen entstehen. Kupfer und Cadmium stören nicht, auch Blei ist ohne erheblichen Einfluss, da dessen Sulfat als feinpulvrige Fällung auftritt. Salzsäure stört.

2. Recht empfindlich und charakteristisch ist auch die Überführung in das Chromat mit darauffolgender Reduktion: Man lässt die zu prüfende Lösung am Ende einer Baumwollfaser eindunsten, bringt hierauf in Bichromatlösung und beobachtet bei Gegenwart von Wismut eine kräftige Gelbfärbung; wird der Faden hierauf in alkalische Zinnchlorürlösung eingeführt, so färbt er sich infolge Bildung von metallischem Wismut schwarz. Blei zeigt, wie schon bemerkt, diese letztere Reaktion, welche 0,01 μg Wismut zu erkennen erlaubt, nicht.

Über die Formen des basischen Nitrats vergl. Haushofer, M. R. S. 139.

Kupfer.

1. Zunächst sei auf Flammenfärbung und Spektralreaktion verwiesen, wodurch so kleine Kupfermengen aufgefunden werden können, dass die mikrochemischen Reaktionen vielleicht erst in zweiter Linie in Betracht kommen[2].

2. Unter den Krystallfällungen verdient wieder das Kaliumkupferbleinitrit wegen seines charakteristischen Aussehens und wegen der günstigen Grenzverhältnisse den Vorzug vor anderen Erkennungsformen. Die Reaktion ist beim Blei besprochen worden.

3. Die bekannte Blaufärbung, welche Kupfersalze mit Ammoniak liefern, kann in der koloriskopischen Kapillare sehr kleine Mengen von Kupfer anzeigen. Ferner kann man unter anderem die zu prüfende Salzlösung in bekannter Weise auf ein Faserende übertragen, mit Schwefelammon räuchern (Braunfärbung), mit Bromdampf entfärben und mit Ferrocyankalium hierauf die bekannte Reaktion ausführen. (Empfindlichkeit etwa 0,01 μg Cu.)

---

[1] Behrens Anleitung S. 109, auch Schoorl, S. 68.

[2] Vgl. z. B. Gänge, cit. S. 30.

Über elektrolytischen Nachweis von Kupfer (und anderen Metallen) vergl. Kaiser, Technik des modernen Mikroskops S. 319[1]).

Cadmium.

1. Liegt eine Lösung eines reinen Cadmiumsalzes vor, so dürfte der Nachweis als Sulfid, das man auf der Faser fixiert, die empfindlichste und charakteristischste Reaktion darstellen; man verfährt, wie eben beim Kupfer angegeben und prüft das gelbe Faserende mit Schwefelammon und mit fünffach verdünnter Schwefelsäure: ersteres ist ohne Einfluss, letztere löst leicht auf. Bei Gegenwart von Kupfer kann man den Faden vorher in ein Gemisch von Schwefelnatrium- und Cyankaliumlösung eintauchen, wodurch Schwefelkupfer bekanntlich aufgelöst wird.

2. Von den Krystallfällungen sei zunächst das Cadmiumoxalat $CdC_2O_4 . 3 H_2O$[2]) erwähnt, welches durch Einführung eines Körnchens Oxalsäure in die möglichst neutrale Lösung entsteht: farblose Parallelogramme mit einem spitzen Winkel von 63°. Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Längsrichtung derselben unter 24°. Die anderen Metalle der Gruppe stören im allgemeinen nicht, da ihre Oxalate schwerer löslich sind und mehr oder weniger pulverig ausfallen. Ähnlich verhält sich das Zink, wenn es in kleiner Menge (z. B. $^1/_{10}$ vom Cd) zugegen ist.

3. Bringt man zu Cadmiumchlorid (oder Nitrat, nicht Sulfat), welches nötigenfalls durch Abdampfen zur Trockne gebracht worden ist, ein Tröpfchen gesättigte Rubidiumchloridlösung, so entstehen stark lichtbrechende Rhomboeder Rb_4CdCl_6 (Schoorl[3]); sie erscheinen im mikroskopischen Bilde oft als Sechsecke und sind u. a. durch ihre (schwache) Doppelbrechung von etwa auskrystallisierendem Rubidiumchlorid zu unterscheiden. — Ist sehr wenig Substanz vorhanden, so können die Reaktionen 2 und 3 kombiniert werden: man fällt zuerst mit Oxalsäure, vertreibt diese durch Erhitzen, löst in Salzsäure und verfährt hierauf nach 3.

Quecksilber

ist im ersten Abschnitt behandelt worden.

---

1) Über Nachweis von Cu-Spuren s. a. Uhlenhut, Chem.-Ztg. 34, 887.

2) Behrens Anleitung S. 55; Haushofer, M. R. 53.

3) Beiträge S. 70.

Prüfung eines Gemisches der Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Quecksilber[1]).

Der Sulfidniederschlag wird, wie beim gebräuchlichen analytischen Gang, mit Salpetersäure von 25 % so lange gekocht, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, wozu in der Regel einige Minuten genügen. Man filtriert oder zentrifugiert und prüft Lösung und Rückstand wie folgt.

A. Lösung.

1. Die Lösung wird in einer Ecke des Objektträgers abgedampft; der Rückstand mag etwa 1—10 mg betragen. Man befeuchtet mit einem Tropfen 10%iger Schwefelsäure und erhitzt, bis die Salpetersäure vertrieben ist und die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt. Nach dem Abkühlen wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und abgeschleppt. Der Rückstand, welcher Bleisulfat sein kann, wird mittels der Tripelnitritreaktion identifiziert. Wenn die Menge es erlaubt, soll ein Teil des Bleisulfats in Ammonacetat (Ammon im Überschuss) gelöst werden; die Lösung wird zentrifugiert und etwa Ungelöstes auf Wismut geprüft.

2. Die abgezogene Lösung wird an einer anderen Stelle des Objektträgers so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Kocht man jetzt mit einem grossen Tropfen Wasser, so bleibt basisches Wismutsulfat zurück; es ist in verdünnter Salpetersäure zu lösen und mit Kaliumsulfat zu prüfen.

3. Die vom Wismut abgeschleppte Lösung wird in einem Platintiegelchen (Löffel) eingedampft und eine Minute lang zum eben beginnenden Glühen erhitzt. Hierbei zerfällt Kupfersulfat unter Bildung von Oxyd, während das Cadmiumsalz wesentlich intakt bleibt. Man zieht daher wieder mit Wasser aus, wäscht das am Tiegel haftende Kupferoxyd durch Abspülen mit Wasser, löst in warmer Salpetersäure und prüft näher (Tripelnitritreaktion; Blutlaugensalz).

4. In der Lösung ist Cadmium enthalten, das man in bekannter Weise identifiziert.

Das Grenzverhältnis beträgt zwischen Blei und Wismut einerseits und zwischen Kupfer und Cadmium andererseits bloss 1:50,

[1]) Schoorls Beiträge S. 73.

dagegen kann Cadmium neben Kupfer noch beim Verhältnis 1:1000 erkannt werden. Auch umgekehrt ist sehr wenig Kupfer neben viel Cadmium nachweisbar, das Grenzverhältnis konnte aber von Schoorl, dem wir diese Angaben verdanken, nicht festgestellt werden, da sich alle von ihm nach dieser Methode geprüften Cadmiumsalze des Handels als kupferhaltig erwiesen.

Über spezielle Methoden zur Auffindung von Spuren von Blei, Wismut, Kupfer oder Cadmium vergl. die öfter zitierte Abhandlung desselben Autors S. 82.

B. Rückstand[1]).

Der Rückstand von der Behandlung mit Salpetersäure besteht der Hauptsache nach aus Schwefel und eventuell Schwefelquecksilber. Weiter kann er in kleiner Menge die Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium enthalten, von welchen einzelne Teile durch Umhüllung mit Schwefel dem Angriff der Säure entzogen wurden, endlich: Zinnoxyd, wenn das Zinn ursprünglich als Oxydul vorhanden und durch Schwefelammon unvollkommen gelöst worden war, endlich die Sulfate von Blei, Barium und Strontium. — Zur weiteren Behandlung wird das vorhandene Material in mindestens zwei Teile geteilt.

1. Der eine Teil dient zur Untersuchung auf Quecksilber. Man erwärmt mit Königswasser und dampft die Lösung vorsichtig (s. o.) ab; der Rückstand wird in Wasser gelöst und entweder 10 Minuten lang mit einem Kupferblechstreifchen auf 60—80° erwärmt oder über Nacht damit in Berührung gelassen. Das amalgamierte Kupfer wird abgespült, hierauf erst mit Filtrierpapier, dann im Exsiccator getrocknet und schliesslich in einem schwer schmelzbaren Kapillarröhrchen von 2 mm Durchmesser über dem Mikrobrenner erhitzt. Das Sublimat untersucht man unter dem Mikroskop: es kann Quecksilbertropfen enthalten, ferner Krystalle von arseniger Säure (aus den Reagenzien), die eventuell eine nochmalige Trennung erforderlich machen, oder nach bekannten Methoden zu identifizieren sind. Der Nachweis des Quecksilbers gelingt auf diese Weise, wenn 0,01 mg davon neben der tausendfachen Menge anderer Metalle vorhanden ist. — In vielen

[1]) Schoorls Beiträge S. 83.

Fällen kann es genügen, die ursprüngliche Lösung unmittelbar mit Kupfer zu behandeln[1]).

2. Der andere Teil des Rückstandes dient zur Aufsuchung der übrigen oben erwähnten Bestandteile. Man vertreibt Schwefel und Quecksilber durch schwaches Glühen in einem Porzellantiegelchen und erhält so einen neuen Rückstand, welcher wesentlich die Oxyde von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Zinn, ferner die Sulfate von Blei, Barium und Strontium enthalten kann. Zur weiteren Prüfung ist zu bemerken, dass man die erstgenannten Metalle (bis zum Zinn) nicht leicht hier allein finden wird, da mindestens ein Teil immer dort angetroffen werden wird, wo dies der regelrechte Gang vorschreibt. Dagegen können Spuren von Barium und Strontium dem Analytiker völlig entschlüpfen, wenn sie nur nach dem gebräuchlichen Verfahren gesucht werden.

Der Rückstand wird mit Salpetersäure am Wasserbad zur Trockne gebracht und hierauf mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen.

α) Die Lösung enthält Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und wird in bekannter Weise geprüft.

β) Der Rückstand kann zunächst Bleisulfat enthalten; man zieht es mit Ammonacetat aus, versetzt mit Kupferacetat und stellt die Tripelnitritreaktion an.

γ) Hinterlässt auch die Behandlung mit Ammonacetat einen Rückstand, so kann er vor allem Zinnoxyd sein; man versucht es mit konzentrierter Salzsäure in Lösung zu bringen und prüft mit Rubidiumchlorid.

δ) Was sich jetzt noch nicht gelöst hat, ist als Barium- oder Strontiumsulfat anzusprechen; man krystallisiert aus heisser konzentrierter Schwefelsäure um und erhält die noch zu beschreibenden Formen. Über eine etwa wünschenswerte Trennung vergl. ebenfalls später.

Die Prüfung auf Zinnoxyd und auf Bariumsulfat kann auch direkt an dem geglühten Rückstand geschehen, von welchem wir unter 2. ausgegangen sind.

4. Die Metalle der Eisengruppe

werden bekanntlich in drei Untergruppen gebracht, deren Trennung auf bekannte Weise erfolgt; wir wollen deshalb gesondert behandeln:

[1]) Über Bestimmung von Quecksilberspuren im Harn vgl. Jänecke, Z. anal. Ch. 43, 547.

I. Kobalt, Nickel;
II. Eisen, Aluminium, Chrom;
III. Zink, Mangan.

Bei Gegenwart von gewissen Säuren begegnet man in dieser Gruppe bekanntlich auch noch den Erdalkalimetallen, einschliesslich Magnesium. Hiezu ist zu bemerken[1]), dass man die Borate durch einen reichlichen Zusatz von Chlorammon eliminieren kann; ferner ist Oxalsäure gegebenenfalls durch Erhitzen zu zerstören. So bleibt wesentlich nur die Phosphorsäure übrig, welche als Zinn- oder Eisenoxydsalz in bekannter Weise abgeschieden werden muss.

Wichtig ist noch, dass die beiden Reagenzien Ammoniak und Schwefelammon frei von Carbonat bzw. Sulfat sein müssen (warum?).

Kobalt.

Der Nachweis des Kobalts geschieht am besten als Mercurikobaltrhodanid $CoHg(CNS)_4$. Hiezu gibt Schoorl folgende Vorschrift: man löst 5 g Sublimat und ebensoviel Rhodanammon in 6 g Wasser unter gelindem Erwärmen und betupft die zur Trockne eingedunstete Probe (unter der Lupe) mit diesem Reagens, ohne den Objektträger mit der Glas- oder Platinspitze zu berühren (s. Quecksilber S. 84). Vom Reagens ist möglichst wenig zu nehmen. Es entstehen tiefblaue Drusen von prismatischen, oft zugespitzten Krystallen des rhombischen Systems, auch wohl unregelmässige Klumpen und Stachelkugeln. (Bei Gegenwart von Zink oder Cadmium erhält man blassblaue Mischkrystalle[2]). Kleine Mengen von Nickel sind nicht hinderlich, aber eine dem Kobalt gleiche Quantität dieses Metalls beeinträchtigt bereits Form und Schönheit der Krystalle. Ist die zehnfache Menge Nickel zugegen, so können sie überhaupt ausbleiben.

Das Doppelsalz ist so charakteristisch, dass weitere bestätigende Reaktionen in der Regel nicht notwendig sein werden. Übrigens können als solche die Mikroboraxperle, ferner die Reaktion mit Kaliumnitrit und Essigsäure (sehr kleine gelbe Würfel und Oktaeder) endlich die Fadenfärbung mit Nitroso-β-Naphtol angeführt werden[3]).

---

[1]) Schoorls Beiträge S. 90.
[2]) Behrens, Anleitung S. 49.
[3]) Ann. d. Chemie 351, 426.

Nickel.

Von den mikrochemischen Reaktionen des Nickels ist die Überführung in die Dimethylglyoximverbindung[1] $\begin{pmatrix} CH_3.C:NO. \\ CH_3.\dot{C}:NO. \end{pmatrix}$ Ni $\begin{pmatrix} CH_3.C:NOH \\ CH_3.\dot{C}:NOH \end{pmatrix}$ empfindlich und charakteristisch: Die zu prüfende Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, mit Dimethylglyoxim in Substanz versetzt, gelinde erwärmt und abkühlen gelassen. Es entstehen rote Nadelbüschel von schönem Pleochroismus (rotviolett-braungelb). Obwohl der Versuch auch bei Gegenwart von viel Kobaltsalz ausgeführt werden kann (wobei man dem Tropfen noch Ammonacetat zusetzt), so empfiehlt es sich doch, dieses Ion vorher abzuscheiden. Es geschieht dies am bequemsten durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Schütteln mit Luft. Ein Teil Nickel kann bei Gegenwart von 5000 Teilen Kobalt leicht aufgefunden werden.

Will man umgekehrt Spuren von Kobalt neben viel Nickel entdecken, so empfiehlt sich die Abscheidung des ersteren als Kaliumnitritdoppelsalz, Zentrifugieren desselben, Auflösen in konzentrierter Salzsäure, Abdampfen und Umwandlung ins Doppelrhodanid.

Eisen.

Der Nachweis des Eisens geschieht am einfachsten und verlässlichsten durch die Überführung in Berlinerblau. Handelt es sich um besonders kleine Mengen, so wird man die in der Probe verteilten blauen Flocken unter dem Mikroskop aufsuchen, oder sich der Methode der Fadenfärbung bedienen.

Aluminium.

1. Behrens[2], Streng und Haushofer[3] wenden Cäsiumalaun zum Nachweis des Aluminiums an. Die Reaktion wird so ausgeführt, dass man ein Körnchen Cäsiumchlorid in die Lösung bringt, welche keinen grossen Überschuss von freien Säuren, wohl

---

[1] Tschugaeff, Z. anorg. Chemie 46, 144. Die Einführung in die mikrochem. Analyse verdanken wir Schoorl. (Beiträge 93).

[2] Anleitung S. 99.

[3] Mikroskop. Reaktionen S. 12.

aber etwas freie Schwefelsäure enthalten soll. Erstere sind mit Ammonacetat abzustumpfen.

Da man die schönsten Krystalle bei einem Gehalt von 0,2—1% Aluminium erhält, so wird man, wenn tunlich, Tropfen von verschiedener Konzentration benützen. Mehrfach ist die Reaktion als launenhaft bezeichnet und die Qualität bzw. Provenienz des Cäsiumchlorids als dafür verantwortlich angegeben worden. — Man erzielt einen hohen Grad von Sicherheit, wenn man dem käuflich reinsten Reagens 0,2% Cäsiumalaun zusetzt und die Mischung aufs innigste verreibt. Dadurch wird die Bildung übersättigter Lösungen, zu welchen dieser Alaun neigt, vermieden; eine Täuschung durch die zugesetzte Impfsubstanz ist nicht zu befürchten, wenn man vom Reagens eine entsprechend kleine Menge, d. h. 10—50 μg anwendet[1]).

1a. Von Schoorl wurde Kaliumalaun als Erkennungsform für das Aluminium wieder empfohlen[2]). Man dampft die Probe zur Trockene ein, fügt feinst gepulvertes Kaliumhydrosulfat zu und feuchtet mit wenig Wasser an. Bei sehr kleinen Mengen genügt Anhauchen. Die Krystalle erscheinen in der Nähe des Hydrosulfats, von welchem ein kleiner Überschuss erforderlich ist. Die Beobachtung hat vor dem völligen Eintrocknen zu geschehen, nachheriges Befeuchten lässt die Alaunkrystalle zwar wieder erscheinen, doch haben sie dann stets von ihrer ursprünglichen Schönheit verloren.

Die beiden Alaune krystallisieren bekanntlich in farblosen tesseralen Oktaedern, an welchen nicht selten kleine Würfel- oder wohl auch Rhombendodekaederflächen auftreten. Einzelne Individuen zeigen infolge ungleicher Flächenentwickelung sehr oft sechsseitigen Umriss. Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen Tafeln von Alaun mitunter hell und zerfallen infolge weiterer Helligkeitsunterschiede in sechs Sektoren[3]).

2. Ein Überschuss von Fluorammonium fällt aus Aluminium-

---

[1]) Einer freundl. Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. N. Schoorl entnehme ich, dass er neuestens dieses Prinzip auch anwendet und dem Reagens den Cäsiumalaun als Impfsubstanz beimischt. Nach Schoorl ist die Mischung, welche nur ein Millionstel Cäsiumalaun enthält, die am meisten geeignete. Schoorl verfährt wie bei homöopathischen Verreibungen, d. h. er verdünnt zuerst auf das 10fache, dann wieder usw. Siehe Z. anal. Ch. 1911, S. 266.

[2]) Schoorls Beiträge S. 96; vgl. Behrens Anleitung 99, 100.

[3]) Haushofer, Mikroskop. Reaktionen S. 13; Lehmann, Mol.-Phys. I, 437 ff.

lösungen farblose Oktaeder von Ammoniumfluoroaluminat $(NH_4)_3AlF_6$[1]), welche sich in Salpetersäure lösen und aus dieser Lösung durch Ammonacetat wieder zum Vorschein gebracht werden können. Die Reaktion wird auf einem farblosen Zelluloidplättchen ausgeführt oder auf einem gewöhnlichen Objektträger, den man mit einer dünnen Schichte von Canadabalsam überzogen hat. Natrium und Eisen dürfen nicht zugegen sein, letzteres gibt eine ganz analoge Reaktion (nur färben sich die Oktaeder der Eisenverbindung mit Ammoniak braun).

3. Hat man das Aluminium als Hydroxyd abgeschieden, so kann das bekannte Verhalten zu Lauge und Salmiaklösung zur Kennzeichnung benützt werden. Man betrachtet den Probetropfen mit 10—30facher Vergrösserung bei dunklem Hintergrund und gutem seitlichem Licht am Objektträger oder nach dem Zentrifugieren in der Kapillare.

4. Zum Nachweis des Aluminiums in Dünnschliffen von Silicatgesteinen gibt H. Behrens[2]) folgende schöne Methode an: Der gereinigte Schliff[3]) wird in einer Bleibüchse eine halbe Stunde den Dämpfen von Fluorwasserstoff ausgesetzt und hernach im Platintiegel mit Schwefelsäure geräuchert; zu diesem Zweck werden wenige Tropfen Säure in den Tiegel gebracht, darüber eine Lage von Asbest, auf welchem der Schliff liegt. Zum Bedecken dient ein Stück Asbestpappe. Man erhitzt bis keine Dämpfe mehr auftreten, bringt den Schliff dann in verdünntes Ammoniak, legt zum Trocknen auf Papier, bringt in eine Lösung von Kongorot und wäscht mit kaltem Wasser. Die aluminiumhaltigen Silicate erscheinen nach der Behandlung intensiv rot gefärbt. (Hübsches Versuchspräparat z. B. Schriftgranit von Hitteroe[4]); Dauerpräparat für Vorlesungszwecke!)

S. Keisermann[5]) verwendet zum Nachweis der Tonerde im Portlandzement Patentblau[6]), welches Tonerde und tonerdehaltige

[1]) Behrens Anleitung S. 100.

[2]) Behrens Anleitung S. 175.

[3]) Um ihn vom Objektträger zu entfernen, erwärmt man bis zum Flüssigwerden des Canadabalsams und schiebt den Schliff mit einem Messer herab. Er wird dann in Terpentinöl ausgekocht und einige Male mit Benzol gewaschen.

[4]) Bezugsquelle: Mineralienkontor Dr. Krantz, Bonn a. Rh.

[5]) Kolloidchemische Beihefte I, 432.

[6]) = Kaliumsalz der Disulfosäure des metahydroxylierten Malachitgrüns; Bezugsquelle: Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M.

Substanzen in alkalischer Lösung kräftig anfärbt, während Kalk und Kieselsäure ungefärbt bleiben.

J. Lemberg benutzt Blauholzabkochung.

Chrom.

Das einfachste und oft ausreichende Mittel zur Identifizierung des Chroms bilden die bekannten Farben der Chromverbindungen (Boraxperle, Soda-Salpeterschmelze). Für die Trennung von den Gruppennachbarn und für feineren Nachweis kommt nur die Chromsäure in Betracht, für welche die folgenden Erkennungsformen erwähnt werden sollen.

1. Silberbichromat, $Ag_2Cr_2O_7$, wird aus salpetersaurer Lösung in der beim Silber beschriebenen Weise erhalten. Sind Chloride zugegen, so kocht man auf, filtriert und lässt über Kalk eindunsten.

2. „Benzidinchromat". Die Lösung wird schwachsauer gemacht (oder bei Gegenwart von viel Säure mit Natriumacetat) und mit einem Körnchen salzsaurem Benzidin versetzt. Es entstehen lange feine Nadeln, meist büschlig und sternförmig gruppiert von violetter, dunkelblauer oder auch grünblauer Farbe, welche den Nachweis von 0,01 μg Chrom gestatten[1]. Da sich einige andere Oxydationsmittel gegenüber Benzidin ganz wie Chromsäure verhalten, ist die Silberreaktion verlässlicher (vgl. Benzidin).

Prüfung eines Gemisches der Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom.

1. Da die Berlinerblaureaktion durch die Anwesenheit von Aluminium und Chrom nicht beeinträchtigt wird, kann ein kleiner Probetropfen der salzsauren Lösung ohne weiters auf Eisen geprüft werden.

2. Die weitere Prüfung geschieht nach Schoorl[2], indem man den gemischten Niederschlag der Hydroxyde im Platintiegelchen trocknet und eine Minute lang auf dunkle Rotglut erhitzt. Dabei werden Chrom- und Eisenoxyd in verdünnter Salpetersäure schwerlöslich, während Aluminiumhydroxyd seine Löslichkeit annähernd beibehält. Wird daher darnach mit 3%iger Salpetersäure

[1] Schoorls Beiträge S. 99; auch Behrens Anleitung S. 102.

[2] Beiträge S. 100.

in gelinder Wärme ausgezogen, so geht wesentlich das letztere in Lösung; jedenfalls ist das Verhältnis so sehr zugunsten des Aluminiums verschoben, dass nunmehr die Reaktion mit Kaliumhydrosulfat versucht werden kann. Bei der Prüfung mit Cäsiumchlorid hüte man sich vor einer Täuschung durch etwa auskrystallisierenden Cäsium-Eisenalaun[1].

3. Der wesentlich aus Eisen- und Chromoxyd bestehende Rückstand wird mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen. Man bringt von jedem der beiden Salze ein Körnchen dazu, benetzt mit einem Tropfen Wasser, dampft ab und erhitzt eine Minute lang zum Schmelzen. Schliesslich wird mit Wasser ausgezogen, mit Essigsäure sauer gemacht und auf Chromsäure geprüft.

Die Trennung gelingt bei den Verhältnissen $Al:(Cr+Fe) = 1:(250+250)$ oder $Al:Fe = 1:500$ oder bei $Cr:(Fe+Al) = 1:(500+500)$.

Zink.

1. Behrens[2]) gibt das Devillesche[3]) Natriumzinkcarbonat $3Na_2CO_3 8ZnCO_3 . 8H_2O$ als besonders charakteristisch an. Die (leider etwas launenhafte[4])) Reaktion kann insbesondere auch angewendet werden, wenn andere Metalle, wie z. B. Cadmium oder Calcium zugegen sind. Schoorl empfiehlt, die Lösung mit überschüssiger Lauge zu versetzen und hierauf das feingepulverte Bicarbonat hinzuzufügen; man rührt gut um, ohne am Objektträger zu kratzen und lässt eine Weile stehen. Farblose Tetraeder, welche leicht am Glase haften. Mangan darf nicht zugegen sein.

2. Charakteristisch aber nicht sehr empfindlich ist der Nachweis als Zink-Thallium-o-Phtalat[5]). Man löst phtalsaures Ammonium in Wasser, säuert mit Essigsäure an und bringt an die eine Stelle des Tropfens die zu prüfende Substanz, an die andere ein Körnchen Thallonitrat. Es entstehen Plättchen von rhombischem und sechseckigem Umriss, welche stark polarisieren und gerade auslöschen.

---

[1]) Schoorls Beiträge S. 96.

[2]) Anleitung S. 52.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie 54, 242.

[4]) Schoorls Beiträge S. 104.

[5]) Behrens Anleitung S. 54. — Die Verbindung scheint noch nicht analysiert worden zu sein.

3. Empfindlich und bei vorsichtiger Ausführung charakteristisch ist die Fällung als Ferricyanid $Zn_3Fe_2(CN)_{12}$. Man bringt in die stark verdünnte (z. B. 0,1 %ige), salz- oder salpetersaure Lösung ein Körnchen rotes Blutlaugensalz und erhält kleine, gelbe Würfel[1]. Konzentriertere Zinklösungen liefern einen unscheinbaren Staub. Cadmium verhält sich wie Zink[2].

4. Um durch Überführung in das Rinmannsche Grün auf Zinkspuren zu prüfen, setzt man der Lösung etwas Kobaltnitrat zu, saugt mit einer Filtrierpapierfaser auf (sie kann so klein sein, dass man sie mit freiem Auge eben noch wahrnimmt) und verascht, z. B. in der Ecke des Objektträgers. Die Prüfung geschieht bei auffallendem Licht und schwacher Vergrösserung. Man beachte, dass Zinn, Antimon und Titan ähnliche Färbungen zustande bringen.

Anmerkung. Soll Zink in einer Legierung mit Kupfer gesucht werden, in welcher auch noch Blei und Zinn enthalten sein können, so erhitzt man die Probe im schwer schmelzbaren Kapillarröhrchen mittels der rauschenden Bunsenflamme; das Zink verflüchtigt sich und bildet ein wesentlich aus Oxyd bestehendes Sublimat, welches man in verdünnter Salpetersäure löst und etwa nach 3) prüft. Der Rückstand wird mit Salpetersäure behandelt (siehe Zinn) und die Lösung in zwei Teile geteilt; den einen benützt man unmittelbar zur Tripelnitritreaktion, den anderen evt. nach Zusatz von Bleiacetat.

Mangan

ist zwar durch eine Reihe von schönen mikrochemischen Reaktionen ausgezeichnet, man wird aber kaum nötig haben, eine andere anzuwenden als die Überführung in das Manganat mittels der Soda-Salpeterschmelze[3]. Dieser Nachweis ist noch neben der 200fachen Menge Zink möglich, wenn 0,5 μg Mangan vorliegen. Bei grösseren Mengen steigt das Grenzverhältnis auf 1:1000. Für die Aufsuchung von Zinkspuren neben viel Mangan ist die Fällung mittels Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung nach bekannter Vorschrift anzuwenden[4].

Als Krystallfällung wird Manganoxalat $MnC_2O_4 . 3H_2O$ empfohlen[5]; bei der Prüfung auf Spuren bringt Schoorl die Probe

[1] Behrens Anleitung S. 54.
[2] Daselbst S. 56.
[3] Vgl. auch Dennstedt, Berl. Ber. 1911, S. 15.
[4] Schoorls Beiträge S. 110.
[5] Haushofer S. 96.

zur Trockene, setzt ein Körnchen Kaliumbioxalat zu und verflüssigt durch Anhauchen. Man erhält farblose Radspeichen (S. 37); die einzelnen Individuen zeigen gerade Auslöschung und Additionsfarben in der Längsrichtung.

5. Die Gruppe der Erdalkalimetalle: Barium, Strontium, Calcium.

Barium.

1. Recht charakteristisch ist das Bariumfluorosilicat $BaSiF_6$ [1]. Man erhält es am besten aus einer essigsauren Lösung, die man mit einem Körnchen Ammoniumfluorosilicat versetzt. Erscheint der Niederschlag zu schnell und infolgedessen pulverig, so wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, aufgekocht und ruhig stehen gelassen. Die Krystalle sind spitze Rhomboeder; sie erinnern an Wetzsteine und Gipsformen und sind oft zu Büscheln, Sternen und Stachelkugeln gruppiert. Das Individuum besitzt gerade Auslöschung und zeigt schwache Additionsfarben in der Längsrichtung. Leider wird diese schöne Reaktion durch die Gegenwart z. B. der fünffachen Menge von Calcium oder Strontium sehr beeinträchtigt [2].

2. Bariumsulfat kann in charakteristischen Krystallen erhalten werden, wenn man es mit konzentrierter Schwefelsäure in der Ecke des Objektträgers erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist und nun eine Zeitlang ruhig stehen lässt. Es bilden sich mitunter rechteckige Plättchen, immer aber kleine Wetzsteine, ferner dolch- und kreuzartige Formen, welche zumal bei Abwesenheit von Strontium den eindeutigen Nachweis ermöglichen [3].

Strontium

gehört wohl zu den Metallen, für deren einwandfreien mikrochemischen Nachweis hervorragend charakteristische Merkmale fehlen. Man wird namentlich bei Anwesenheit von Barium gut tun, den Befund mittels des Spektroskops zu kontrollieren [4].

---

[1] Haushofer, S. 18; Behrens Anleitung S. 63.

[2] Schoorls Beiträge S. 114.

[3] Haushofer S. 16; Behrens Anleitung S. 62; O. Lehmann, Mol.-Physik I, 400.

[4] Empfindlichkeit: Flammenspektrum 3×10^{-5} mg, Funkenspektrum 10^{-8} mg Sr. S. S. 30, 1. Fussnote.

1. Reine Strontiumlösungen geben eine schöne Krystallfällung mit Kaliumchromat (K_2CrO_4). Schoorl bringt die Probe zur Trockene, verflüssigt durch Anhauchen und versetzt mit einer 10%igen Lösung des Kaliumsalzes. Die Krystalle, Strontiumchromat $SrCrO_4$ sind entweder Nadeln, die teils einzeln, teils zu Garben (Hanteln) gruppiert erscheinen, oder aber auch kurze dicke Prismen von hexagonalem Habitus, öfter zu X-Formen oder Sternen verwachsen. Essigsäure löst sie leicht auf. Durch die Gegenwart von Calcium wird die Schönheit der Reaktion beeinträchtigt, dagegen stört die Anwesenheit von Barium wegen der pulverigen Beschaffenheit seines Chromats nur bei starkem Vorwalten dieses Ions[1]).

2. Strontiumsulfat kann wie Bariumsulfat krystallisiert erhalten werden, die Krystalle sind nach Behrens etwa viermal so gross; neben den Kreuzformen erscheinen rhomboidal umgrenzte Plättchen als vorwiegende Gestalten. (Vergl. S. 7.) Über den Nachweis von Cölestin neben Schwerspat S. Lembergs Untersuchung[2]).

Calcium.

Nachweis als Sulfat, $CaSO_4 . 2H_2O$. Haushofer[3]) raucht die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure ab, digeriert mit Wasser und lässt einen Tropfen der evt. abgezogenen Lösung eindunsten. In der Regel wird es genügen, der zu prüfenden Lösung ein Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure oder etwas Natriumsulfat zuzusetzen und die Probe eine Weile sich selbst zu überlassen.

Aus konzentrierten Lösungen erhält man Nadelbüschel, aus verdünnten gut ausgebildete Krystalle, bei welchen zur Kontrolle Winkelmessungen vorgenommen werden können. Man wird den spitzen Winkel der rhomboidal umgrenzten Krystalle entweder gleich 53° (häufiger Fall) oder gleich 66° oder endlich gleich 28° finden. Zwillinge sind an den einspringenden Winkeln kenntlich, die in der Regel 104° betragen; seltener wird man 76° oder 130° messen. Zum Umkrystallisieren des Gipses dient am besten verdünnte Essigsäure.

---

[1]) Vgl. auch Autenrieth, Berl. Ber. 37, S. 3882 (1904).

[2]) Chem. Zentralbl. 1901, I, 278.

[3]) Mikroskop. Reaktionen S. 32, daselbst auch schöne Abbildung von Gipskrystallen.

Löst man Gips in konzentrierter heisser Schwefelsäure, so erscheint nach dem Erkalten das wasserfreie Salz (Anhydrit) in kurzen rhombischen Prismen oder auch in Büscheln und Garben. Über den Nachweis von natürlichem Anhydrit neben Cölestin vergl. die oben erwähnte Untersuchung von J. Lemberg.

Zur weiteren Kontrolle kann man die Mutterlauge absaugen und einen Tropfen Seignettesalz- (oder Natriumtartrat-)lösung hinzufügen. Der Gips löst sich auf und nach kurzer Zeit krystallisiert das weinsaure Salz in kurzen dicken Prismen aus (die man durch Berührung mit verdünnter Schwefelsäure natürlich wieder ganz oder teilweise in das Sulfat zurückverwandeln kann)[1]. Barium und Strontium geben zwar ganz ähnlich krystallisierende Tartrate, die Umwandlung der Sulfate in dieselben gelingt aber auf dem angegebenen Weg nicht. Vergl. S. 144.

Die Gipsreaktion wird beeinträchtigt durch einen Überschuss von starken Säuren, ferner durch die Gegenwart von Aluminium, Chrom, Eisen, Borsäure und durch eine grosse Menge von Alkalisalzen[1]. — Bemerkenswert ist vielleicht noch die Löslichkeit des Gipses in citronensaurem Ammonium[2] (aus 30 g Citronensäure und 32,5 g Ammoniumsesquicarbonat in 40 g Wasser; die Mischung wird bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erwärmt und darnach auf 150 cm^3 verdünnt).

S. Keisermann[3]) benützt zum Nachweis des Kalks in Portlandzementen eine alkoholische Lösung von Anthrapurpurin, welche Kalk und „kalkhaltige Stoffe" kräftig anfärbt. (Unter diesen sind solche zu verstehen, welche, wie Calciumaluminat oder -silicat leicht Hydroxyd abspalten.) Kieselsäure bleibt ungefärbt.

Prüfung eines Gemisches der Carbonate von Barium, Strontium und Calcium[4].

Da es sich bei unseren Betrachtungen stets auch um die Auffindung von Spuren handelt, so hat man zu berücksichtigen, dass die Fällung der in Rede stehenden Carbonate durch die Gegenwart von viel Ammonsalzen beeinträchtigt wird. Es kann deshalb angebracht sein, diese zunächst durch Eindampfen und Glühen zu

---

[1]) Behrens Anleitung S. 70.

[2]) Anwendung auf mikrochem. Mineralanalyse: J. Lemberg, l. c.

[3]) Kolloidchemische Beihefte I, S. 423.

[4]) Schoorls Beiträge, S. 112ff.

vertreiben und sich nötigenfalls unter Zuhilfenahme von nur einer Spur Säure eine klare Lösung zu bereiten.

1. Von dieser wird zunächst ein Tröpfchen mittels Ammonoxalat und Ammonsulfat geprüft. Entsteht nach längerer Zeit, während der man die Probe mit einem Uhrgläschen bedeckt hält, eine Trübung, so sind Barium, Strontium oder Calcium vorhanden. Das weitere Verfahren richtet sich nach dem Befund von 2).

2. Ein anderer Tropfen wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit einem Körnchen Natriumphosphat auf Magnesium geprüft. Entstehen die später zu beschreibenden Krystalle von Ammonmagnesiumphosphat, so ist Zusatz von Ammonsalzen erforderlich. Es wird also in diesem Fall Chlorammon und Ammoniumcarbonat hinzugefügt (im Gegenfall bloss das letztere) und der wie üblich behandelte Niederschlag gesammelt, gewaschen und in Essigsäure gelöst.

3. In der sauren Acetatlösung kann B a r i u m gesucht werden, indem man sie mit Kaliumbichromat versetzt und eine Minute lang kocht; entsteht ein Niederschlag, so ist die Gegenwart von diesem Ion erwiesen. Man zentrifugiert und prüft die Fällung etwa durch Auflösen in Salzsäure und Alkohol, Abdampfen und Zusatz von Kieselfluorammonium. — Entsteht mit Bichromat kein Niederschlag, so wird Natriumacetat zugefügt und nochmals aufgekocht; bildet sich auch jetzt keine Trübung, so kann die Abwesenheit von Barium als sicher gelten. Entsteht eine Trübung, so ist sie in der eben angegebenen Weise zu prüfen.

4. Ist Barium gefunden worden, so kann das Filtrat vom Bariumchromat mit Ammoniumcarbonat gefällt werden. Man zentrifugiert, wäscht die Carbonate, löst in Salpetersäure, dampft ab, zuletzt einmal unter Zusatz von Alkohol, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, extrahiert mit absolutem Alkohol und hat C a l c i u m in der Lösung und S t r o n t i u m im Rückstand, die beide nach bekannten Methoden identifiziert werden.

Der Nachweis ist noch möglich bei dem Grenzverhältnis Sr : Ca = 1 : 10000, wenn 0,1 mg Strontium vorhanden ist.

Um Spuren von Calcium aufzusuchen, wird das Gemisch der Acetate mit einem Überschuss von Schwefelsäure abgedampft, schwach geglüht, mit Wasser ausgezogen und unter Zusatz von einer Spur Essigsäure eingedunstet. Im Rückstand sucht man nach Gipskrystallen.

Behrens[1]) trennt Bariumsulfat und Strontiumsulfat durch Auskochen mit Salzsäure (1,12), welche wesentlich das letztere auflöst und in quadratischen und rechteckigen Formen auskrystallisieren lässt.

6. Die Restgruppe: Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Magnesium.

Zur Kennzeichnung des Magnesiums dient das Ammoniummagnesiumphosphat[2]) $NH_4MgPO_4 . 6 H_2O$, das bei Abwesenheit von anderen Ionen (z. B. von Mangan, Kobalt, Nickel) den eindeutigen Nachweis gestattet. Die Ausführung der Reaktion wird in sehr verschiedener Weise empfohlen. Man versetzt z. B. mit etwas Chlorammon, fügt Ammoniak hinzu (oder räuchert den Tropfen über einem mit Salmiakgeist gefüllten Fläschchen, das aber zu anderen Zwecken nicht verwendet werden soll) und bringt endlich ein Körnchen Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 12H_2O$) in die Lösung. Stark verdünnte oder stark saure Lösungen erhalten keinen Salmiakzusatz. Vielfach wird das Erwärmen des Probetropfens empfohlen[3]). Verdünnte Lösungen sind konzentrierten weitaus vorzuziehen[4]). In unmittelbarer Nähe des Phosphats entstehen dentritische Krystalle, in grösserer Entfernung stets auch besser ausgebildete Formen, namentlich sechsstrahlige Sterne, X-förmige Gestalten und Sargdeckel[5]). Die Krystalle gehören dem rhombischen System an, sind sehr schwach polarisierend und in ihrem Brechungsvermögen von dem der Lösung nicht sehr verschieden (daher Beobachtung mit kleiner Blendenöffnung!). Kalium und Natrium stören nicht, wenn sie in 250facher Menge gegenüber dem Magnesium vorhanden sind. (Schoorl. — Bei Gegenwart von Lithium, auf das wir hier nicht Rücksicht nehmen, muss das Magnesium mittels Bariumhydroxyd abgeschieden werden;) Calcium kann man übrigens nötigenfalls durch Zusatz von Citronensäure unschädlich machen, wenn seine Menge die des Magnesiums nicht um mehr als das fünfzigfache übersteigt (Schoorl).

---

[1]) Anleitung S. 160; vgl. Schoorls Beiträge S. 147.
[2]) Behrens Anleitung S. 43.
[3]) Z. B. von Streng; auch in Schoorls Beiträgen S. 10.
[4]) O. Richter l. c. S. 3.
[5]) Haushofer, M. R. S. 92.

Kalium.

Der Nachweis des Kaliums geschieht durch Überführung in das Chloroplatinat K_2PtCl_6, indem man das zu prüfende Tröpfchen mit einem Tröpfchen zehnprozentigem Wasserstoffplatinchlorid versetzt[1]). Die Konzentration soll so gewählt sein, dass der Niederschlag nicht augenblicklich entsteht. Man hüte sich, Impfstellen zu erzeugen.

Kaliumchloroplatinat bildet sattgelbe Oktaeder des tesseralen Systems, welche stark lichtbrechend und glänzend sind. Verzerrte Formen sind häufig und zeigen meist sechseckigen Umriss. Alkohol vermindert bekanntlich die Löslichkeit, Säuren vermehren sie und sind deshalb in passender Weise, z. B. durch Zusatz von Natrium- oder Magnesiumacetat unschädlich zu machen. Dass die Reaktion die Abwesenheit von Ammonsalzen voraussetzt, versteht sich von selbst. Vergl. übrigens auch S. 60.

Um Kalium in Silicatmineralien nachzuweisen, verfährt man nach H. Behrens[2]) wie beim Aluminium angegeben, nur werden die Schliffe (s. S. 99) nicht in Ammoniak, sondern in eine konzentrierte Lösung von „Platinchlorid" eingelegt, der man ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt hat. Nach einer halben Stunde spült man mit Weingeist ab. Die Kaliummineralien erscheinen mit gleichmässig staubiggelbem Überzug von Chloroplatinat versehen. Wegen der starken Lichtbrechung, die das Chlorplatinat auszeichnet, erscheinen die Präparate im durchfallenden Licht meist ziemlich dunkel, eignen sich deshalb auch nicht sehr zur Projektion.

Natrium.

1. Der mikrochemische Nachweis des Natriums geschieht in der Regel als Natriumuranylacetat $Na(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$: Man löst Uranylacetat in der 10fachen Menge stark verdünnter Essigsäure und bringt von diesem (vorrätig zu haltenden) Reagens ein Tröpfchen auf den zu prüfenden Salzrückstand. Die Krystalle der Erkennungsform bilden gelbe tesserale Tetraeder mit grüner Fluorescenz und gestatten den sicheren Nachweis von 0,1 μg Natrium. Der Parallelversuch mit dem Reagens soll nicht unterlassen werden, da es mit der Zeit aus dem Aufbewahrungsgefäss

---

[1]) Behrens Anleitung S. 30.

[2]) Behrens Anleitung S. 175.

Spuren von Natrium aufzunehmen pflegt. Neuestens hat Schoorl gemeinsam mit W. Lenz gefunden[1]), dass Uranylammoniumacetat ein besseres Reagens ist als Uranylacetat, da es sich im feingepulverten Zustande so rasch auflöst, dass man es in fester Form anwenden kann. Es wird also in der gewöhnlichen Art in den Rand des Probetropfens gebracht und ruft dann bei einer Natriumkonzentration von 1:1000 unmittelbar, bei einer solchen von 1:2000 nach einer Minute die Entstehung der charakteristischen Tetraeder hervor. Die Empfindlichkeitsgrenze fanden die genannten Autoren bei dieser Arbeitsweise ebenfalls bei 0,1 μg Natrium.

Kalium stört die Reaktion, wenn es in mehr als der doppelten Menge gegenüber dem Natrium anwesend ist. Magnesiumsalze bewirken eine wesentliche Veränderung im Verlauf der Reaktion (welche auch zum Nachweis des Natriums vorgeschlagen worden ist) und sollen vorher entfernt werden.

2. Natriumchloroplatinat bildet trikline, orangegelbe plattenförmige Krystalle (s. S. 37), welche recht charakteristisch sind.

Ammonium.

Der Nachweis des Ammoniums geschieht durch Überführung in freies Ammoniak, das mittels „Platinchlorid“ oder Nesslerschem Reagens[2]) identifiziert wird. Die Probe wird neben die genannten Reagenzien auf den Objektträger gebracht, mit etwas Lauge versetzt und mit einem gut passenden Uhrglas bedeckt. — Man beachte, dass gewisse Ionen, z. B. $Hg^{\cdot\cdot}$, aus der Lösung entfernt werden müssen, falls sich nicht Spuren von Ammoniumverbindungen der Entdeckung entziehen sollen. Über das Sichtbarmachen von „Nebeln“ vergl. unten bei Nicotin (Fussnote a. S. 197).

Prüfung auf Magnesium-, Kalium- und Natriumionen.

1. Magnesium ist aus der von Ammonsalzen befreiten Lösung mittels Barytwasser auszufällen. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in wenig Salzsäure gelöst und durch Überführung in das Ammonphosphat identifiziert. Das mit dem Magnesiumsalz zugleich ausfallende Bariumphosphat bildet kleine, kugelige Aggregate, welche die Auffindung des ersteren nicht wesentlich behindern;

[1]) Privatmitteilung. Vergl. Z. anal. Ch. 1911. S. 263.

[2]) Darstellung s. z. B. Fresenius, qual. Analyse. 16. Aufl. S. 461.

übrigens kann dem Magnesiumnachweis natürlich auch eine Abscheidung des Bariums nach bekannten Methoden vorausgehen.

2. Das Filtrat vom Magnesiumhydroxyd wird durch Einleiten von Kohlendioxyd vom Baryt befreit, aufgekocht, filtriert und am Wasserbad zur Trockene gebracht. (Aus dem Rückstand, von welchem wir voraussetzen wollen, dass er aus Chloriden besteht, könnte Lithium durch Alkohol ausgezogen werden.) Die weitere Behandlung ist je nach den relativen Mengen der beiden Alkalimetalle eine verschiedene.

3. In vielen Fällen wird man mit „Platinchlorid“ als einzigem Reagens auskommen. Kaliumchloroplatinat krystallisiert zuerst aus, man zieht eventuell ab und lässt nun weiter eindunsten, worauf das Natriumsalz ebenfalls erscheint. Die Methode ist brauchbar, wenn die beiden Alkalimetallionen in annähernd gleichen Mengen vorhanden sind, oder wenn das Natrium überwiegt.

4. Zum Nachweis von Kalium neben viel Natrium kann ersteres vorteilhaft auch als Kaliumkobaltinitrit abgeschieden werden[1]). Man mischt Lösungen von Kobaltnitrat und Natriumnitrit, setzt Essigsäure zu und lässt einige Stunden stehen. Nachdem sich etwaige Spuren von Kalium als gelber Niederschlag abgeschieden haben, bringt man die klare Lösung mit der zu prüfenden Probe zusammen. Hat sich nach einigen Stunden ein gelber Niederschlag gebildet, so kann er etwa durch schwaches Glühen, Ausziehen mit Salzsäure und Versetzen mit Platinlösung weiter geprüft werden.

5. Ist umgekehrt wenig Natrium neben viel Kalium aufzusuchen (Grenzverhältnis etwa 1:100), so wird letzteres mit Weinsäure und Alkohol gefällt. Zur möglichst vollständigen Trennung dampft man wiederholt am Wasserbad ab, benetzt schliesslich mit Alkohol und dampft wieder ab (behufs möglichst vollständiger Umsetzung des Kaliums in das Tartrat, Schoorl). Nun wird das Natriumtartrat nebst der überschüssigen Weinsäure mit Alkohol ausgezogen, die Lösung am Platinlöffel eingedampft, vorsichtig geglüht, mit Salzsäure aufgenommen, wieder zur Trockene gebracht und endlich mit Uranlösung geprüft.

Die zu diesem Versuche erforderliche natriumfreie Weinsäure stellt Schoorl dar, indem er die konzentrierte wässerige Lösung

---

[1]) Schoorl, Beiträge S. 142.

wiederholt mit Äther ausschüttelt. Neuestens wenden Schoorl und Lenz auch Platinchlorid als Trennungsmittel an[1]), wobei ebenfalls das Grenzverhältnis 1:100 erreicht wird.

Anmerkungen. 1. Man könnte vom Standpunkt der Empfindlichkeit, Sicherheit und Bequemlichkeit der Reaktionen Bedenken tragen, die Alkalimetallionen überhaupt in der mikrochemischen Analyse zu behandeln, da die Spektralreaktionen in diesen Richtungen kaum etwas zu wünschen übrig lassen. Hierzu ist zu bemerken, dass die Spektralreaktionen von einem sehr verschiedenen Grade von Empfindlichkeit sind, also schwer eine Schätzung der relativen Mengen erlauben, ferner dass sie nur vergängliche Bilder liefern (wenn man nicht Photographien anfertigt), während man sich beim mikrochemischen Arbeiten leicht Dauerpräparate herstellen kann und endlich, dass es ein begreiflicher Wunsch des Mikrochemikers ist, seine Methoden möglichst allgemein anwendbar zu machen. Für gewisse Fälle, z. B. für die seltenen Alkalimetalle wird man ja trotzdem die Spektroskopie immer vorziehen. Was die hierzu notwendigen Behelfe betrifft, so wird mindestens ein einfaches Spektroskop im chemischen Laboratorium niemals fehlen; wer den mikrochemischen Methoden weitergehendes Interesse entgegenbringt, wird vielleicht über die S. 29 erwähnten Apparate verfügen, welche in einfacher Weise auch die Prüfung gefärbter Flammen gestatten.

2. Die Prüfung auf Ammonium ist mittels der „ursprünglichen Lösung“, bzw. mittels des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag in der schon angegebenen Weise vorzunehmen.

B. Anionen.

Im folgenden sollen nur solche Säurereste berücksichtigt werden, welche nicht schon, wie Arsen- oder Chromsäure, bei den Kationen betrachtet worden sind. Da eine speziell mikrochemische Trennungsmethode für die sämtlichen Anionen bisher nicht ausgearbeitet worden ist, müssen wir uns wesentlich mit einer Aufzählung der Einzelreaktionen begnügen. Es wird im allgemeinen nicht schwer sein, die für jeden speziellen Fall etwa notwendigen Trennungen an der Hand eines guten Lehrbuchs der qualitativen Analyse mit entsprechend kleinen Mengen durchzuführen.

---

[1]) Privatmitteilung. — Z. anal. Ch. 1911, 263.

Die Gruppierung der Anionen ist der Fresenius'schen Anleitung entnommen, nur sind die organischen Säurereste weggelassen.

Erste Gruppe: die Ionen $S''O_4$, $P'''O_4$, $B'''O_3$, F', $C''O_3$, $Si''O_3$.

1. Die Sulfate werden durch Überführung in Gips nachgewiesen; als Reagens dient Calciumacetat. Die Eigenschaften der Erkennungsform sind beim Calcium nachzusehen. Störungen werden hervorgerufen[1]) durch grössere Mengen von starken Säuren, die man durch Abdampfen oder mittels Natriumacetat unschädlich macht, weiter durch die Chloride von Eisen, Aluminium, Chrom, die durch Fällung zu entfernen sind, endlich durch einen grösseren Überschuss von Alkalimetallsalzen. Im letzteren Fall kann der Nachweis der Schwefelsäure als Bariumsulfat zweckmässiger sein. Man zentrifugiert den Niederschlag, eventuell in der Kapillare, wäscht und stellt die Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln fest. Aus 1 μg Schwefelsäure erhält man reichlich so viel Niederschlag, dass die erwähnten Manipulationen vorgenommen werden können.

2. Phosphate werden a) als Magnesiumammonphosphat nachgewiesen. Man versetzt den Tropfen mit Ammoniak und lässt gegen eine Mischung von Magnesiumacetat und Salmiak diffundieren. b) Weiter ist das phosphormolybdänsaure Ammonium zu erwähnen. Man benutzt z. B. eine Lösung von 1 g Ammonmolybdat in 12 cm^3 Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. Das Reagens bildet beim Zusammentreffen mit Phosphaten zumal in gelinder Wärme gelbe tesserale Krystalle, oft auch nur Körner, welche sich in Ammoniak etc. leicht auflösen.

Anmerkungen. a) Die Molybdänmischung dient nach Behrens auch zum lokalisierten Nachweis der Phosphorsäure in Gesteinsschliffen[2]).

b) Zur Prüfung auf Pyrophosphorsäure[3]) benützt man eine Lösung von Luteokobaltchlorid, welche rötlich gelbe, gefranste Blätter und Rosetten, ferner rechtwinklige Prismen und Rauten fällt. Die letzteren besitzen einen spitzen Winkel von 45° und diagonale Auslöschung. Salzsäure und Salpetersäure lösen die Krystalle, Natriumacetat bringt sie wieder zum Vorschein.

---

[1]) Behrens l. c.
[2]) Behrens Anleitung S. 174.
[3]) Daselbst S. 116.

3. Borate. a) Man kann die bekannte Curcumareaktion für mikrochemische Zwecke adaptieren, wenn man z. B. Leinenfasern als Träger des Farbstoffs verwendet[1]). Das Reagens, „Curcumaleinen“, wird dargestellt, indem man 5 g gepulverte Curcumawurzel mit 10 g Weingeist auskocht, filtriert und die Lösung eindampft. Den Rückstand löst man unter Zusatz von etwas Soda in einigen Kubikzentimetern 50%igen Weingeists, kocht auf und trägt ungebleichte Leinenfasern ein. Nach dem Herausnehmen presst man zwischen Papier, legt in stark verdünnte Schwefelsäure und wäscht mit Wasser.

Das Reagens soll von schön dottergelber Farbe sein. Bei der Anwendung verfährt man wie mit Lackmusseide (S. 47), d. h. man lässt den Probetropfen, welcher mit Salzsäure oder Kaliumhydrosulfat angesäuert worden ist, am Fadenende eindunsten. Erweist es sich unter dem Mikroskop (Kondensorbeleuchtung) braun gefärbt, so bringt man es daselbst mit einem Tröpfchen (13%iger) Sodalösung zusammen, worauf sich bei Gegenwart von Borsäure eine vorübergehende Blaufärbung einstellt. — Die Säuren des Molybdäns, Titans, Zirkons, Niobs und Tantals bringen ähnliche Färbungen hervor wie Borsäure. Chloride und Sulfate der Alkalimetalle stören die Reaktion nicht; Phosphor- und Kieselsäure, Magnesium- und Calciumchlorid sind erst in mehr als der hundertfachen Menge (vom Borat) hinderlich, Eisenchlorid stört bereits in der 10fachen Menge. In vielen Fällen, z. B. bei Turmalin und borhaltigen Gläsern gelingt der Nachweis im salzsauren Auszug der feingepulverten Probe, von der man etwa ein Milligramm anwendet.

b) Als Krystallfällung dient Kaliumfluoroborat KBF_4[2]). Die Probe wird in Fluorwasserstoff gelöst (Celluloidplättchen oder gefirnisster Objektträger) und mit Kaliumchlorid oder -Nitrat versetzt. Die Erkennungsform bildet sehr blasse rhombische Rauten, mit einem spitzen Winkel von 77°, Sechsecke oder Achtecke, welche aus heissem Wasser umkrystallisiert werden können. Schwach doppelbrechend. Eingetrocknete Proben werden mit Benzol benetzt, worauf die Krystalle deutlicher hervortreten. Man vergesse nicht, das Objektiv mittels eines Deckgläschens zu schützen, das man vermittels eines Wassertropfens anhängt.

---

[1]) Annalen d. Ch. **351**, 429.

[2]) Behrens Anleitung S. 98; Haushofer, M. R. S. 30.

4. Fluoride werden in Natriumfluorosilicat Na_2SiF_6 oder in die entsprechende Bariumverbindung übergeführt. Man mengt die Probe mit gefällter Kieselsäure und konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt in einem Platintiegel[1]), dessen Deckel innen mit einem kleinen, aussen mit einem grossen Wassertropfen benetzt wird. Der letztere dient zur Kühlung, der erstere zum Auffangen des Fluorkiesels; man versetzt ihn mit Kochsalz und lässt verdunsten. Die Krystalle des Kieselfluornatriums sind sehr blassrötliche sechsseitige Prismen oder Tafeln, auch Rosetten und Sterne[2]), welche wegen der Brechungsverhältnisse mit kleiner Blendenöffnung gesucht werden müssen (Objektivschutz!). Über Bariumfluorosilicat siehe bei Barium[3]).

5. Carbonate. Die Erkennung der Kohlensäure geschieht durch Beobachtung der Gasentwicklung, welche beim Zusammentreffen von Carbonaten mit starken Säuren hervorgerufen wird. Die Substanz wird unter das Deckglas gebracht und zwar Lösungen unmittelbar, feste Stoffe nach Benetzung mit einem Tropfen Wasser. Man stellt ein, bringt einen Tropfen verdünnter Salzsäure an den einen Rand des Deckglases und saugt am entgegengesetzten durch Anlegen eines Stückchens Filtrierpapier.

Handelt es sich um lokalisierten Nachweis[4]), z. B. in einem Gesteinsschliff, so wird dieser zuerst mit einem dünnen Häutchen von Glyceringelatine überzogen, auf welches man nach dem Erstarren eine zweite Lage Glyceringelatine bringt, der noch 10% Salzsäure zugesetzt wurden.

An schwerlöslichen Salzen sind zum Nachweis der Kohlensäure Calcium- Strontium- und Bleicarbonat empfohlen worden, von welchen z. B. das zweitgenannte charakteristische Sphäroide bildet.

6. Silicate. a) Kieselsaure Salze, welche mit Salzsäure aufschliessbar sind, werden der bekannten Behandlung unterworfen, durch welche die Kieselsäure in den unlöslichen Zustand übergeführt wird. Man wäscht sie mit Wasser aus, bringt sie mit einer wässerigen Lösung von Malachitgrün[5]) zusammen und wäscht

---

[1]) Behrens Anleitung S. 135.

[2]) Haushofer, M. R. S. 98.

[3]) Über den spektroskopischen Nachweis von Fluorspuren vgl. Auer von Welsbach, Monatsh. f. Ch. 31, (1910) 1183.

[4]) Behrens Anl. S. 97.

[5]) Behrens Anleitung S. 96.

neuerdings. Die gelatinöse Kieselsäure ist nun intensiv grün gefärbt. Das Verfahren kann auch auf Flocken angewendet werden, die am Objektträger haften und es lassen sich auf diese Art sehr kleine Mengen sichtbar machen.

S. Keisermann[1]) benützt zum Färben der Kieselsäure Methylenblau, welches in essigsaurer oder neutraler Lösung anzuwenden ist. Silicate geben die Reaktion nur, sofern sie unter den obwaltenden Bedingungen Kieselsäure abspalten. Dem Methylenblau ähnlich wirkt Safranin. Diese Farbstoffe sind deshalb bemerkenswert, weil sie den Nachweis der Kieselsäure bei Gegenwart von Kalk und Tonerde gestatten, welche beide nicht gefärbt werden.

b) Die mit Salzsäure nicht aufschliessbaren Silicate werden in Fluorwasserstoff oder in einem Gemisch von Fluorammon und Salzsäure gelöst und die Lösung mit Kochsalz versetzt. Man erhält die oben erwähnten Krystalle. Sind Titan, Zinn, Zirkon oder Bor zugegen, so ist eine Trennung des Siliciums erforderlich, da die angegebenen Elemente ähnlich krystallisierende Natriumsalze (vergl. Fluor) liefern. Man erhitzt in diesem Fall die Substanz mit Fluorwasserstoff oder mit Fluorammon und Schwefelsäure (wie beim Fluor unter 4 angegeben) und sorgt dafür, dass die Temperatur 140° nicht übersteige. So wird (nach H. Behrens[2])) verhindert, dass sich Fluorbor mit dem Fluorkiesel in nennenswerter Menge verflüchtige.

Auch hier kann anstelle von Kieselfluornatrium das Bariumsalz als Erkennungsform benützt werden.

Über die mikrochemische Untersuchung von Gläsern siehe Mylius u. Groschuff, Deutsche Mechaniker-Zeitung 1910, Heft 5, S. 41. Referat z. B. im Ch. Zentralbl. 1910, I, 1551; ferner Hemmes[3]).

Zweite Gruppe: die Ionen Cl′, Br′, J′, S″.

1. Chloride werden an dem bekannten Verhalten zu Silbernitrat auch im kleinsten Tropfen leicht erkannt. Soll das Chlorsilber in den krystallisierten Zustand übergeführt werden, so wird die ammoniakalische Lösung zur Verdunstung hingestellt (vergl. Silber S. 84). Auch Thalliumchlorür wird von Behrens als Erkennungsform empfohlen.

[1]) Kolloidchem. Beihefte I, 423.

[2]) Anleitung S. 95.

[3]) Recueil trav. chim. Pay-Bas 16 (1897), 369.

2. Bromide werden erkannt, indem man sie mit Stärke und sehr wenig Chlorwasser zusammenbringt. Von ersterer genügen einige Körner, wie sie an einem in das Pulver eingetauchten Platindraht hängen bleiben. Die bekannte Reaktion (Orangefärbung) ist nicht sehr empfindlich. Ein Überschuss von Chlor bringt sie zum Verschwinden. Eine hübsche Reaktion beruht auf der Bildung von Thallobromoaurat: Man versetzt die Lösung, welche z. B. 1 % Kaliumbromid enthalten kann, mit Goldchlorid und Thallonitrat und krystallisiert den entstehenden Niederschlag aus heissem Wasser um: orangerote Prismen mit schiefer Endfläche (86°), schiefer Auslöschung (10°), Subtraktionsfarben in der Längsrichtung und starkem Pleochroismus (blassgelb-rotbraun); Salpetersäure und andere Oxydationsmittel dürfen nicht zugegen sein, da sonst Thallichlorid entsteht. Auch im übrigen ist sorgfältige Dosierung erforderlich[1].

3. Jodide werden ebenfalls mittels der Stärkereaktion charakterisiert; man versetzt mit etwas Stärke, ferner mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, worauf die Blau- oder Schwarzfärbung der Körner eintritt. Eine der empfindlichsten und verlässlichsten Reaktionen.

Anmerkungen. 1. Unlösliche Halogenverbindungen sind selbstverständlich in lösliche überzuführen, wobei sich Zusammenschmelzen mit Soda als einfaches Mittel empfiehlt.

2. Sind Chloride, Bromide und Jodide nebeneinander zu suchen, so versetzt man zuerst mit chlorsaurem Kalium, Salzsäure und Stärke, wodurch sich Brom und Jod zu erkennen geben: Man legt rasch ein Deckglas auf und beobachtet zunächst in unmittelbarer Nähe des Chlorats, da hier die Veränderungen den Anfang nehmen. Erst entsteht die Blaufärbung, welche das Jod anzeigt, nach einer Weile verblasst sie und macht der braunen Farbe Platz, wodurch sich die Anwesenheit von Brom kundgibt[2]). Das Verfahren ist nur brauchbar, wenn nicht zu wenig Brom zugegen ist, z. B. gelingt sie gut beim Verhältnis Br : J = 1 : 1. Soll nach kleinen Mengen Bromid gesucht werden, so ist das Jod vorher abzuscheiden, wie gleich angegeben werden wird.

Um endlich Chlor aufzufinden, fällt man Jod mittels Palladiumlösung in bekannter Weise, versetzt hierauf mit Kalium-

---

[1]) Behrens Anleitung S. 132.

[2]) Daselbst S. 133.

bichromat und verdampft am Objektträger zur Trockene. Zur weiteren Behandlung dient der nebenstehend im Durchschnitt skizzierte kleine Apparat Fig. 25, welcher aus einem eben geschliffenen Glasring *R* und noch einem zweiten Objektträger aufgebaut wird. Man mischt auf dem unteren Objektträger den (chromathältigen) Salzrückstand *a* mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und bringt auf den oberen Objektträger einen Tropfen Sodalösung s. Hierauf wird die Mischung eine Viertelstunde lang gelinde erwärmt. Infolge bekannter Reaktionen enthält die Soda nach dieser Zeit bei Gegenwart von Chloriden etwas chromsaures Salz, das mittels Silber nachzuweisen ist. (Vergl. S. 100). Diese Zusammenstellung ist in vielen ähnlichen Fällen brauchbar.

4. Sulfide. a) Liegt ein in Wasser unlösliches Sulfid vor, welches sich in Säuren löst, so wird der beim Auflösen entweichende Schwefelwasserstoff durch den Geruch erkannt werden. (Empfindlichkeitsgrenze 0,2 μg[1]). Empfindlich und charakteristisch ist auch die Überführung des Schwefels in Gips[2]): man benetzt das Sulfid am Objektträger mit Chlorcalciumlösung und bringt denselben hierauf derart auf eine mit Brom oder Bromwasser gefüllte Flasche, dass der Tropfen den Halogendämpfen ausgesetzt ist. Auf diese Weise werden die gefällten Sulfide (und freier Schwefel[3]) sehr rasch oxydiert. Auch die natürlichen Sulfide (Glanze, Kiese, Blenden) bilden meist schon nach 5—10 Minuten reichlich Gips. Langsam wird Molybdänglanz angegriffen; man kann die Einwirkung beschleunigen, wenn man das Mineral vor der Räucherung einen Augenblick röstet. Selbstverständlich sind die natürlichen Sulfide im fein gepulverten Zustand zu verwenden.

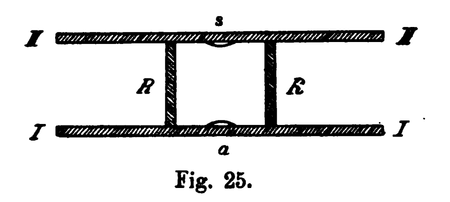


Fig. 25.

Das Verfahren ist auch für sehr viele organische Schwefelverbindungen brauchbar.

---

1) E. Fischer und Penzoldt, Ann. d. Ch. 239, 132 (1887).

2) Z. anal. Ch. 32, 163.

3) Natürlich wird man bei diesem auch die Löslichkeitsverhältnisse berücksichtigen. Freier Schwefel kann übrigens auch z. B. nach Gola nachgewiesen werden, indem man erst mit verdünnter Lauge und darnach mit Nitroprussidnatrium behandelt (Z. f. Mikroskopie XX, 102).

b) Für lösliche Sulfide wird man die Reaktionen mit Bleisalzen oder Nitroprussidnatrium vorziehen (koloriskopische Kapillare). Auch Seide, welche eine Zeit lang in Bleiessig gelegen und dann flüchtig gewaschen und getrocknet worden, ist ein geeignetes Reagens; man wird etwa mit 0,1 μg Schwefelnatrium noch eine deutliche Bräunung erzielen.

Dritte Gruppe: die Ionen $N'O_3$, $N'O_2$, $Cl'O_3$.

1. Salpetersäure wird zunächst mittels Nitron (Reagens von Busch, Diphenylanilodihydrotriazol) oder mittels Cinchonamin nachgewiesen.

a) Nitron bildet mit Nitraten eine aus feinen Nadelbüscheln bestehende Fällung[1]). Man bringt einige Körnchen Reagens in die mit Essigsäure vermengte Lösung und krystallisiert die Ausscheidung eventuell aus einem grossen Tropfen heissen Wassers um. Es ist zu beachten, dass auch andere Säuren schwerlösliche Nitronverbindungen geben, wie salpetrige Säure, Chlor- und Überchlorsäure, Jodwasserstoff (ferner auch Salicyl- und Oxalsäure, Ferrocyanwasserstoff und Pikrinsäure), doch unterscheiden sich die Fällungen gestaltlich vom Nitrat, das wie gesagt, lange feine Nadeln bildet.

Leicht lösliche Nitronverbindungen bilden Schwefel-, Salz-, Bor- und Phosphorsäure (ferner Ameisen-, Essig-, Wein-, Citronen- und Benzoesäure).

b) Salpetersaures Cinchonamin wurde von Arnaud und Padé zum Nachweis der Salpetersäure empfohlen; es krystallisiert nach Behrens[2]) in rechtwinkligen und sechsseitigen Täfelchen des rhombischen Systems.

c) Die überaus empfindliche Reaktion, welche eintritt, wenn Salpetersäure mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure zusammentrifft, ist bekanntlich nur dann entscheidend, wenn andere Oxydationsmittel (wie salpetrige Säure, Eisenchlorid u. v. a.) ausgeschlossen sind. Zur Ausführung kann man das Reagens in eine Glasöse[3]) bringen, welche etwa 10 mm^3 fasst und es mit der zu prüfenden Substanz versetzen; ist die Färbung nicht sichtbar, so wird die Probe in der koloriskopischen

[1]) Busch, Ch. Zentralbl. 05, I, 900. Visser, daselbst, 07, I, 302.

[2]) Anleitung S. 116.

[3]) Bei Verwendung von Platinösen tritt die Blaufärbung der Diphenylaminschwefelsäure spontan nach einiger Zeit ein,

Kapillare betrachtet. Auf diese Weise ist eine annähernde Schätzung der Menge des Oxydationsmittels möglich. — Handelt es sich bloss um die qualitative Prüfung einer sehr kleinen Substanzmenge, so wird sie am Objektträger im trockenen Zustand mit einem sehr kleinen Tropfen Diphenylaminschwefelsäure betupft.

d) Soll die Reaktion mit Eisenvitriol angestellt werden, welche durch Verlässlichkeit ersetzt, was ihr an Empfindlichkeit abgeht, so verdampft man die zu prüfende Probe ebenfalls zur Trockene. Hierauf wird sie mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt und mittels der Platinnadel ein Körnchen Eisensalz hinzugefügt, welches man beobachtet (Kondensor und schwache Vergrösserung!). Mit einigen Mikrogrammen wird man noch eine schöne Reaktion erhalten. Dass in diesem Fall durch einen besonderen Versuch auf salpetrige Säure zu prüfen ist, versteht sich von selbst.

e) Als empfindliches Reagens kommt endlich noch eine Lösung von Brucin in Schwefelsäure in Betracht (0,2 g : 10 cm^3), welche zumal in der botanischen Mikrochemie Anwendung findet (Molisch).

f) Auch Bariumnitrat ist als Erkennungsform für Salpetersäure zu empfehlen. Es bildet farblose tesserale Oktaeder[1]).

2. Salpetrige Säure ist durch Zusatz von einigen Stärkekörnern, Jodkalium und einer Spur Schwefelsäure nachzuweisen. Da Nitrate durch Reduktion, z. B. mittels Zink in saurer Lösung, elektrolytisch oder wohl auch durch Erhitzen leicht in Nitrite übergehen, so bietet diese Reaktion in Verbindung mit einer der oben genannten auch die Möglichkeit, Salpetersäure zu identifizieren.

3. Chlorsäure (und Überchlorsäure). Wir begnügen uns mit der Annahme, dass das Chlorat eines Alkalimetalls vorliege, welches sich durch vorsichtiges Erhitzen teilweise in Perchlorat verwandeln lässt. Man löst in Wasser, fügt Rubidiumchlorid und etwas Permanganat hinzu und erhält schöne rote rhombisch-prismatische Mischkrystalle von Rubidiumperchlorat $RbClO_4$ mit -permanganat, welche recht charakteristisch sind[2]). — Soll Salpeter auf Perchlorat geprüft werden, so zieht man ihn mit Weingeist aus und prüft die Lösung nach dem Eindampfen. Ist

[1]) Brauns, Z. f. w. Mikroskopie XIII, 207, Schroeder van der Kolk, daselbst XIV, 270.

[2]) Behrens Anleitung S. 130. Siehe auch O. Lehmann, Mol.-Physik I, 462 und Behrens, Mikrochemische Technik S. 27.

nur sehr wenig Perchlorat im Salpeter enhalten, so krystallisiert man aus Wasser (nötigenfalls wiederholt) um, entfernt die ersten Krystallisationen und untersucht die zur Trockene eingedampfte Mutterlauge.

Schlussbemerkung.

Bei der chemischen Untersuchung von Gemengen gelangt man sehr oft zu Rückständen, welche in den gebräuchlichen Säuren (ausser Fluorwasserstoff) nicht löslich sind. Da die Menge dieses unlöslichen Restes oft eine Untersuchung nach dem gebräuchlichen Verfahren nicht gestattet, so kann die mikrochemische Analyse in solchen Fällen von grossem Nutzen sein. Schoorl[1]) empfiehlt, mit einem derartigen Rückstand die folgenden Vorproben anzustellen.

1. Man versucht durch Erhitzen der Probe über dem Mikrobrenner ein Sublimat zu erhalten, welches aus Schwefel bestehen kann. Prüfung s. o.

2. Der erhitzte Rückstand wird mit einem grossen Tropfen Wasser ausgekocht, man filtriert wenn nötig, setzt etwas Essigsäure zu und lässt verdunsten. Die Durchmusterung kann zur Auffindung von Gips führen. Es ist hierbei aber einerseits zu bemerken, dass man Spuren dieses Stoffes beim mikrochemischen Arbeiten sehr häufig begegnet (Schwefelgehalt des Leuchtgases, Calciumgehalt des Glases und der Säuren) und andererseits, dass sich Gips in einem mit Säuren wiederholt behandelten „Rückstand“ wohl nur selten finden wird; endlich kann der wässerige Auszug auch Bleisulfat enthalten, dessen Löslichkeit (1:20000) eine derartige ist, dass man den Versuch machen kann, es hier mittels der Tripelnitritreaktion aufzufinden.

3. Der vom vorigen Versuch verbliebene Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Aus der Lösung können Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Bleisulfat auskrystallisieren.

4. Wird nun der Überschuss der Schwefelsäure abgeraucht und neuerdings mit Wasser ausgezogen, so kann Silbersulfat in Lösung gehen, wenn der ursprüngliche Rückstand Halogensilber enthalten hat. — Die Behandlung mit Schwefelsäure hat aber auch den Zweck, die Oxyde von Zinn, Antimon, Eisen,

[1]) Beiträge 145.

Aluminium und Chrom für die später folgende Behandlung vorzubereiten.

5. Um Bleisulfat sicher zu finden, wird die Probe nunmehr mit Ammonacetat ausgezogen; man erwärmt mit einem Tropfen der konzentrierten Lösung, verdünnt mit Wasser, zieht ab, versetzt mit Kupferacetat, dampft ab und prüft den Rückstand mittels der Tripelnitritreaktion.

6. Der Rückstand von 5. wird mit Salpetersäure ausgezogen, wodurch man genügende Mengen von Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd in Lösung bringt, um sie trennen und nachweisen zu können.

7. Nun wird mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen und in der Lösung mittels Rubidiumchlorid auf Zinnoxyd, mittels Cäsiumchlorid und Jodkalium auf Antimonoxyd gesucht.

8. Der Rückstand von der letzten Behandlung soll wesentlich nur mehr Kieselsäure und Silicate enthalten, die nach den gebräuchlichen Methoden aufzuschliessen sind.

9. Auf Calciumfluorid ist in einem besonderen Teil durch Erhitzen mit gefällter Kieselsäure und Schwefelsäure zu prüfen[1]).

Die Resultate dieser Vorprüfung werden bestimmen, ob eine Aufschliessung durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat oder durch Erwärmen mit Ammoniumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden soll. Hat man Grund, schwerlösliche Halogenverbindungen anzunehmen, so kann vorher noch eine Extraktion mit Natriumthiosulfat nützlich sein.

Endlich soll hier noch eine Aufschliessungsmethode erwähnt werden, welche beim mikrochemischen Arbeiten besondere Vorteile bieten dürfte[2]), darin bestehend, dass man die feingepulverte Probe in einer Achatschale mit dem gleichen Volumen Bleioxyd zusammenreibt und auf einem Aluminiumlöffel zur Kugel schmilzt. Diese wird gepulvert und mit einer eben zureichenden Menge Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und samt der ausgeschiedenen Kieselsäure über Nacht Dämpfen von

[1]) Vgl. S. 114.

[2]) Canaval, Jahrbuch XXVIII des naturhistorischen Landesmuseums Kärnten (Klagenfurt 1909) S. 359, od. Z. prakt. Geologie 1910, 18, 460, Chem. Zentralbl. 1911, I, S. 756, vgl. Jannasch, prakt. Leitfaden der Gew.-Analyse (1904) S. 342.

Schwefelammonium ausgesetzt. Das Filtrat vom Schwefelammonniederschlag wird eingedampft, geglüht und der Rückstand in Wasser gelöst. Soll in der Probe auf Aluminium gesucht werden, so erhitzt man auf einer Unterlage von Graphit. Man feuchtet besten Graphit mit Gummiwasser an, drückt in eine Plattnersche Kohlenform und lässt trocknen.

---

2. Organischer Teil.

Die ungeheuere Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen bringt es mit sich, dass für ihre Behandlung wesentlich andere Gesichtspunkte aufgestellt werden müssen wie im unorganischen Teil. Während hier dem Lernenden eine Anleitung gegeben werden kann, wie er einfache Verbindungen und Gemische teils nach selbständigen Methoden analysieren soll, teils nach Methoden, welche sich an die gebräuchlichen anlehnen, wäre es ein ganz aussichtsloses Bemühen, wenn man dort einen ähnlichen Versuch machen wollte. Von einer systematischen Untersuchung solcher Gemische, über deren Zusammensetzung man von vornherein gar nichts weiss, kann bei Kohlenstoffverbindungen niemals die Rede sein. — Wir haben uns in den weiteren Abschnitten wesentlich die folgenden Aufgaben gestellt:

1. einen Teil der bekannten mikrochemischen Kennzeichen zusammenzustellen, so weit sie wichtig sind und besonders wichtige Verbindungen betreffen und dadurch

2. demjenigen, welcher sich für unsere Arbeitsweise interessiert, eine Anleitung zu entsprechender Einübung zu geben. Er wird dann auch in neuen und komplizierten Fällen das Richtige treffen.

Die Entscheidung darüber, welche Verbindungen als „besonders wichtig" angesehen werden können, ist natürlich stets eine mehr oder weniger willkürliche, sie hängt von vielen Umständen ab, wechselt mit der Arbeitsrichtung des Einzelnen, mit den Zeitverhältnissen usw. Um einen allgemein als gut anerkannten Massstab zu wählen, haben wir die Verbindungen ausgewählt, welche im Bernthsen'schen Lehrbuch[1]) durch grossen Druck hervorgehoben

---

[1]) 10. Auflage, Braunschweig 1909.

sind. Auch die systematische Anordnung ist die des erwähnten Werkes. Der aufmerksame Leser wird finden, dass es bei den speziell mikrochemischen Methoden noch sehr viele Lücken auszufüllen gibt.

In geschichtlicher Beziehung ist auch im organischen Teil vor allem H. Behrens hervorzuheben. Er hat uns in seinen vier Heften der „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen“[1]) und in einigen späteren Arbeiten sehr viel wertvolles Material hinterlassen; leider ist es ihm nicht vergönnt gewesen, seine Arbeiten auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen zum Abschluss zu bringen. Man ist daher vielfach auf die Anpassung der Makromethoden angewiesen[2]).

Im folgenden sind solche Hinweise wiederholt zu finden, bei welchen namentlich das Arbeiten im Spitzröhrchen, in der (event. zugeschmolzenen) Kapillare usw. geübt wird. Man wird auf solche Weise sehr viele Farbenreaktionen verwerten[3]), ebenso die Verseifung der Ester und Cyanide mit kleinen Mengen ausführen können usw. Ausserdem wollen wir auch an dieser Stelle auf die Untersuchungen von O. Lehmann hinweisen, welche viel Material enthalten, das mittelbar oder unmittelbar für die Mikrochemie verwertet werden könnte. Namentlich dürfte sich das Verhalten der Farbstoffe zur Charakteristik einzelner Verbindungen oder vielleicht auch ganzer Reihen eignen. Wir werden im speziellen Teil nur einige wenige Reaktionen dieser Art erwähnen, da heute noch nicht gesagt werden kann, inwieweit hier das chemische und physikalische Verhalten der Stoffe eine entscheidende Rolle spielt, d. h. inwieweit in einzelnen Fällen spezielle Reaktionen oder Gruppenreaktionen vorliegen. Anscheinend handelt es sich um ein Adsorptionsphänomen, doch ist die orientierte Einlagerung des Farbstoffs (Dichroismus) bemerkenswert, ebenso der Umstand, dass in

---

[1]) Hamburg und Leipzig 1895—1897.

[2]) Hierüber wird man vor allem natürlich das Beilstein'sche Handbuch zu Rate ziehen. Ferner namentlich: Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen, Berlin 1909 (im weiteren Text zitiert: „H. Meyer, Analyse usw.“); event. auch noch Vortmann, Chem. Analyse organ. Stoffe, Leipzig und Wien 1891, Hollemann, Einf. Versuche auf d. Geb. d. org. Chemie, Leipzig 1907 usw. — Wertvolle Dienste haben dem Verf. namentlich noch Zimmermann's Mikrotechnik u. O. Richters Sammelreferat (Z. f. w. Mikroskopie, XXII, 194—261 und 369—411) geleistet; letzteres ist in der Folge kurz als „Richters Referat“ bezeichnet.

[3]) Vgl. Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindgen. Berlin 1890.

solchen Fällen oft ein Wechsel in dem Krystallhabitus beobachtet wird [1]).

Qualitative Elementaranalyse.

Um Kohlenstoff nachzuweisen, kann man (nach Behrens [2]) mit Salpeter oxydieren und den wässerigen Auszug mit Strontiumacetat prüfen.

Da weitere mikrochemische Methoden nicht bekannt sind, genügt es vielleicht zu bemerken, dass der Nachweis des Stickstoffs nach der Methode von Lassaigne in kleinen Proben leicht gelingt. Man vermeide einen zu grossen Überschuss von Natrium und knete es mittels eines Drahtes mit der Substanz in der einseitig geschlossenen Kapillare zusammen. Die weitere Prüfung: Aufnehmen mit Wasser, Zusatz von Lauge und Eisenvitriol, Erwärmen, Zentrifugieren, Abziehen, Versetzen mit Salzsäure und Eisenchlorid, braucht wohl nicht geschildert zu werden. Der Versuch gelingt mit 0,05 mg Harnstoff leicht.

Schwefel- und Phosphorverbindungen werden in bekannter Weise oxydiert und hierauf nach den im anorganischen Teil besprochenen Methoden geprüft; anolog wird man mit Halogenverbindungen verfahren, falls die Beilsteinsche Reaktion mit Kupferoxyd nicht ausreichen sollte.

Quantitative Elementaranalyse.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Pilch [3]).

Die auf der Mikrowage gewogene Substanz kommt in ein Proberöhrchen und wird mit 1 cm^3 konz. Schwefelsäure, ferner mit

[1]) Ann. d. Physik, 287, 47 (1894). Die im speziellen Teil angegebenen Reaktionen können so ausgeführt werden, dass man die Substanzen aus einem Tropfen Farbstofflösung am Objektträger umkrystallisiert und hierauf die Mutterlauge möglichst vollständig absaugt. Siehe z. B. Bernsteinsäure, Sulfoharnstoff, Phtalsäure. Übrigens sind solche Fälle auch in der anorgan. Reihe bekannt, z. B. Kaliumsulfat aus Bismarckbraun, Chlorbarium aus Wasserblau (Z. f. w. Mikroskopie XI, 131). Vgl. z. B. auch Leo Vignon, Naturw. Rundschau 1911 110; Marc, Ch. Zentalbl. 1911, I, 778; Retgers, Z. physik. Ch. 12, 600; Gaubert, Ch. Zentralbl. 1910, I, 859. Endlich sei auf die interessanten Beobachtungen von Ambronn über den Dichroismus gefärbter Fasern verwiesen. Wiesner-Festschrift S. 193 u. Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 48, 612 (1907 bez. 1896).

[2]) Anleitung S. 201.

[3]) Monatshefte f. Chemie 32 (1911) S. 26.

einem Körnchen Kaliumsulfat und mit einem Tröpfchen Quecksilber gemischt. Man spannt schief in eine Retortenklemme, verschliesst die Mündung in bekannter Weise mit einer gestielten Glaskugel und erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden. Hierzu wird in der Regel nicht mehr als eine Stunde erforderlich sein. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Röhrchens in den Destillierkolben (Fig. 2 S. 11) gespült, mit 10 cm^3 Natronlauge (1 : 6) versetzt, ein Körnchen Zink und etwas Natriumsulfid hinzugefügt und wie seinerzeit beschrieben destilliert. Der Stickstoffgehalt der Reagenzien ist durch einen blinden Versuch zu ermitteln und in Abzug zu bringen. — Der Fehler wird 0,3% in der Regel nicht übersteigen.

Halogen- und Schwefelbestimmung nach Carius-Donau[1].

Die Substanz wird auf der Mikrowage gewogen, mit einem Tropfen konz. Salpetersäure — event. unser Zusatz von Silbernitrat — in ein Einschmelzrohr von 10 cm Länge und 2 mm Lumen eingeschlossen und im Schwefelsäurebad (Proberöhre) entsprechend erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht in der üblichen Weise, der Niederschlag von Bariumsulfat oder Halogensilber wird auf dem Filterschälchen (S. 59) gesammelt. Der Materialaufwand richtet sich natürlich nach dem Schwefel- bzw. Halogengehalt und nach der Empfindlichkeit der Mikrowage. In der Regel wird man mit 1—2 mgr auskommen.

Zu beachten ist noch folgendes. Nach dem Aufblasen werden bei der Schwefelbestimmung die kapillaren Enden des Röhrchens abgeschnitten und der Inhalt in das Schälchen gespült (oder filtriert), in welchem nach dem Abdampfen die Fällung vorgenommen wird. Bei Halogenbestimmungen wird ein Röhrchen benützt, welches an dem unteren Ende rund zugeschmolzen ist. Nach dem Aufblasen sprengt man es an diesem Ende ab und bringt den daselbst angehäuften Niederschlag höchst vorsichtig auf die Filtriervorrichtung. Selbstverständlich hat man sehr darauf zu sehen, dass die Niederschläge nicht durch Glassplitter verunreinigt werden.

Über

Molekulargewichts-Bestimmung

vergleiche man S. 18.

---

[1]) Emich und Donau, Monatshefte f. Chemie 30, 745.

Spezielle Reaktionen.

1. Klasse: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe und II. Halogenderivate derselben.

Spezielle mikrochemische Reaktionen sind nicht bekannt; es genüge der Hinweis auf die grosse Beständigkeit der Paraffine gegenüber Lauge, konz. Schwefelsäure und Permanganat, ferner der Hinweis darauf, dass die flüssigen Paraffine Jod mit violettroter Farbe lösen. Bei den Olefinen wird man vielleicht von dem Reagens von Denigès Anwendung machen. Es wird durch Zusammenbringen von 5 g Quecksilberoxyd, 20 cm^3 konz. Schwefelsäure und 100 cm^3 Wasser bereitet und gibt beim Erwärmen (oft auch in der Kälte) mit Olefinen (und tertiären Alkoholen) eine hellgelbe bis rötliche Fällung. Bei Amylen (und Trimethylcarbinol) ist sie hellgelb. Von den Halogensubstitutionsprodukten erwähnen wir das Jodoform, das aus Alkohol in den charakteristischen Krystallen ausfällt, welche sogleich erwähnt werden sollen [1].

III. Einwertige Alkohole.

1. Äthylalkohol. Die Jodoformreaktion wird im Spitzröhrchen ausgeführt. Man versetzt mit Kalilauge, erwärmt, fügt Jod-Jodkalium (1 : 1 : 10) bis zur Gelbfärbung und endlich nochmals Lauge bis zum Farbloswerden hinzu. Von den Reagenzien bringt man passend einige Tropfen auf einen Objektträger und überträgt die erforderlichen kleinen Mengen mit einem Platindraht oder sehr dünnen Glasstäbchen in den Probetropfen. Mittels schwacher Vergrösserung wird meist nur ein gelblicher Staub zu sehen sein; es ist dann ein starkes Objektiv (Vergr. 400—600) anzuwenden. Gelbe Sechsecke und andere an Schneesterne erinnernde Formen. Empfindlichkeitsgrenze etwa 10—20 μg Alkohol. — Das Arbeiten am Objektträger empfiehlt sich wegen der Flüchtigkeit des Jodoforms nicht, es sei denn, dass man sich mit der Feststellung des Geruchs begnügt, wobei fabelhaft kleine Mengen entdeckt werden können [2]. Wir bemerken noch, dass die Reaktion

[1]) Über Jodoformkrystalle s. auch O. Lehmann, Mol.-Physik, I, 333. Über Jodoform i. Nadeln: Ch. Zentralblatt 1911, I, 541.

[2]) Nach M. Berthelot z. B. (Chem. Zentralbl. 1904 II, 7) 1/100 eines Billionstel Gramms Jodoform. Es wäre sehr wünschenswert, dass die Versuche von anderer Seite wiederholt werden würden, da die Reizschwelle bei verschiedenen Personen eine verschiedene sein könnte.

nicht bloss vielen Alkoholen zukommt, sondern auch zahlreichen anderen Verbindungen, z. B. Aceton, Acetaldehyd, Milchsäure usw. [1]).

2. Die Erscheinung, dass sich gewisse Alkohole, z. B. Propyl-, Isopropyl- und Butylalkohol, aus wässerigen Lösungen mittels Chlorcalcium und anderen Salzen abscheiden lassen, kann zu einer Reaktion verwertet werden. Der zu prüfende Tropfen wird im Spitzröhrchen mit etwas Salzsäure, ferner mit festem Chlorcalcium und einer Spur Jod versetzt. Letzteres verleiht den abgeschiedenen Tröpfchen eine braune Farbe, wodurch deren Auffindung erleichtert wird. Ist die Lösung trüb, so wird sie natürlich zentri-

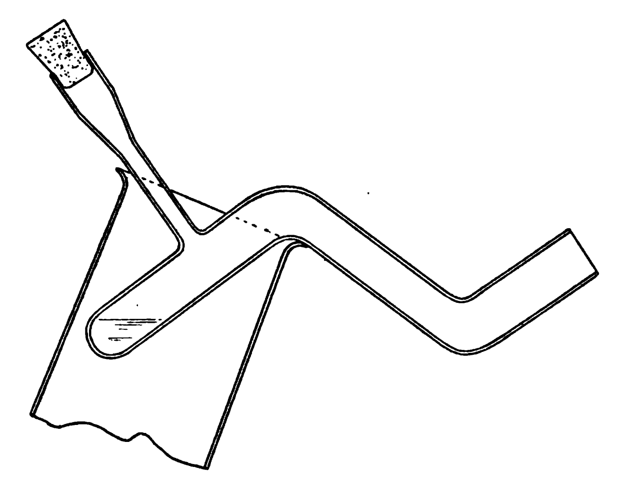


Fig. 26.

fugiert. Man prüft mittels der (Brückeschen) Lupe oder dem binokularen Mikroskop.

3. Die Oxydation der Alkohole zu den entsprechenden Säuren geschieht mittels Chromsäuremischung (z. B. 50 g Kaliumbichromat, 28 cm³ konz. Schwefelsäure und 300 cm³ Wasser, Beckmannsche Mischung); zur Destillation dient das Retörtchen, welches in Fig. 26 in natürlicher Grösse aufgezeichnet ist. Wenn die Mischung beim Erhitzen stark stösst, benützt man ein Dampfbad, das mittels einer Proberöhre improvisiert wird (von welcher in der Zeichnung der untere Teil weggelassen wurde).

[1]) Vgl. z. B. Hans Meyer, Analyse usw. S. 393.

IV. Derivate der Alkohole.

Äthylmerkaptan. Trägt man (gelbes) Quecksilberoxyd in die warme alkoholische Lösung des Merkaptans ein, so löst es sich auf und nach längerem Stehen krystallisiert das Merkaptid $(C_2H_5S)_2Hg$ aus: silberglänzende Blättchen, vorwiegend regelmässige Sechsecke und sechsstrahlige Sterne (welche etwa an Ahornblätter erinnern), teilweise gefranst; Polarisation kräftig, die Sterne verschwinden beim Drehen zwischen + Nicols auf einmal (nicht strahlenweise), die Auslöschungsrichtung geht bei den Sechsecken einer Kante parallel; erwärmt man die alkoholische Lösung mit einer Spur Jodoform, so erscheint die von Jackson und Oppenheim[1]) beschriebene Verbindung in prachtvollen Nadelbüscheln. — Auch die Verbindung mit Quecksilberchlorid $C_2H_5 \cdot S \cdot HgCl$ ist leicht in mikroskopischen Krystallen (dünne, stark polarisierende Blätter) zu erhalten.

Äthylsulfid bildet mit Brom gelbe Oktaeder der Verbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$, ferner zahlreiche Metallderivate, von welchen sich wahrscheinlich viele zum mikrochemischen Nachweis eignen dürften. Ähnliches gilt vom Triäthylsulfinjodid.

Allylsulfid. Vergl. Zimmermann, Bot. Mikrotechnik S. 79.

Stickstoffbasen der Alkoholradikale. Für die Basen der Fettreihe gibt H. Behrens[2]) u. a. folgende Gruppenreaktionen an:

a) Monamine, sowie quarternäre Basen geben Verbindungen vom Charakter des Ammoniummagnesiumphosphats und Doppelsalze mit Uranylacetat.

Diamine bilden derartige Salze nicht, wohl aber solche von der Art des Natriumammoniumphosphats.

b) Ferrocyankalium und Salzsäure liefern Krystallfällungen mit den tertiären (E. Fischersche Reaktion) und quarternären Basen.

c) Als weitere Gruppenreagenzien kommen zur Anwendung: Platinchlorid für sich oder gemischt mit Jodnatrium, Platinchlorür, Palladiumchlorür, Chloranil.

d) Diesen Reaktionen können noch einige hinzugefügt werden:

---

[1]) Berl. Ber. 8, 1033.
[2]) Z. f. anal. Ch. 41, 269.

α) Die bekannte Isonitrilreaktion, welche wegen ihrer Empfindlichkeit den Mikroreaktionen zugerechnet werden darf. Sie ist für primäre Amine charakteristisch, nur sei bemerkt, dass auch aromatische Säureamide, wenn auch viel schwächer, die Reaktion geben, selbst an Stasschem Salmiak ist sie beobachtet worden [1]).

β) Weiters erwähnen wir an dieser Stelle die ebenfalls sehr empfindliche Reaktion, welche auf der Umwandlung der primären Amine in Senföle nach A. W. v. Hofmann [2]) und W. Weith [3]) beruht. Die alkoholische Lösung des Amins wird mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt, einige Stunden stehen gelassen und dann am Wasserbad eingedunstet. Den Rückstand (z. B. äthylsulfokarbaminsaures Äthylamin) erwärmt man mit etwas Eisenchlorid, wodurch ein Senföl gebildet wird, das man am Geruch erkennt. Empfindlichkeitsgrenze z. B. 1,5 mg Äthylamin. Ammoniak liefert unter solchen Bedingungen Rhodanammonium, bez. dessen Eisenreaktion.

γ) Gesättigte Kalilauge bewirkt Abscheidung der freien Basen in Tröpfchenform, soweit dies der Siedepunkt gestattet, d. h. (gewöhnliche Temperatur vorausgesetzt) z. B. bei den Äthylaminen. Die überaus zarten Konturen lassen die Tröpfchen von Luftblasen leicht unterscheiden.

Zur Gruppenscheidung benutzt Behrens vor allem Benzolsulfochlorid und Dinitro-*α*-naphthol; bei der weiteren Trennung nochmals Platinchlorid.

Besondere Reaktionen. Über die Aminbasen der Fettreihe (u. a. Basen) liegt eine Arbeit von Bolland [4]) vor, welcher die folgenden Angaben entnommen werden.

Methylamin.

Kaliumwismutjodid: orangegelbe hexagonale Platten und Rosetten; ähnliche Krystalle liefern auch Di- und Trimethylamin, doch fallen sie beim letzteren kleiner aus.

Natriumbromoaurat [5]): geblich- bis dunkelrote Rechtecke und sechsseitige Tafeln von gerader Auslöschung.

---

[1]) H. Meyer, Analyse usw. S. 751. Über die Reakt. v. Rimini siehe Ch. Zentralbl. 1898 II 132.

[2]) Berl. Berichte 3, 768; 8, 107.

[3]) Daselbst 8, 461.

[4]) Monatsh. f. Ch. 29, 965.

[5]) Mischung von Natriumbromid und Goldchlorid; analog ist „Natriumjodoaurat“ eine Mischung von Natriumjodid und Goldchlorid usw.

Natriumjodoaurat: schwarze, rechtwinkelige Kreuze und Quadrate.
Platinchlorid: gelbe Prismen von gerader Auslöschung.
Natriumbromoplatinat: rote, lebhaft polarisierende, sechsseitige, rhomb. Platten und Prismen, gerade Auslöschung.
Phosphormolybdänsäure: kleine Rauten, gefranste Täfelchen.
Pikrinsäure: lange gelbe Platten und Rhomboide, gerade Auslöschung, dichroitisch hellgelb-gelb.

Dimethylamin.

Natriumbromoaurat: blutrote lange Stäbchen und Rhomboide, bis 500 μ lang, gerade Auslöschung, spitzer Winkel 57°.
Natriumjodoaurat: wie Methylamin, aber kleinere Krystalle.
Platinchlorid: sechsseitige Platten, Sargdeckel, Xformen; gerade Auslöschung.
Natriumbromoplatinat: tiefrote Nadeln.
Phosphormolybdänsäure: wie Methylamin.
Silicowolframsäure: glasglitzernde dicke Platten, kurze Prismen u. Rhomboide, spitzer Winkel 71°.
Pikrinsäure: langgestreckte gelbe Tafeln.
Chloranil, in fester Form in die Lösung der freien Base gebracht, liefert teils sehr dünne, teils dickere Nadeln.

Trimethylamin.

Natriumbromoaurat: purpurrote Nadeln, oft dreistrahlige Sterne bildend, manchmal Tafeln und Blätter.
Natriumbromoplatinat: feiner roter Niederschlag, teilweise Krystalle, den vorigen ähnlich.
Phosphormolybdän- und Silicowolframsäure geben meist undeutlich krystallinische Fällungen.
Pikrinsäure: Nadeln und Prismen.

Äthylamin.

Kaliumwismutjodid: Stäbchen, Sechsecke, Rhomben; Diäthylamin gibt eine ähnliche Reaktion.
Goldchlorid: gelbe dichroitische Nadeln (hellgelb-gelb).
Natriumbromoaurat: rote Nadeln und Rhomben, gerade Auslöschung, spitzer Winkel 63°.
Pikrinsäure: grosse, gelbe, flache Sechsecke und Rhomboide.

Über weitere Reaktionen, welche sich mikrochemisch verwerten lassen, vgl. z. B. Vortmann, chem. Anal. org. Stoffe.

Diäthylamin.

Natriumbromoaurat: lange, dünne, gelbbraune Prismen.
Pikrolonsäure (in alkoholischer Lösung) erst gelbgrüner Niederschlag, dann fluoreszierende[1]) Nadeln und Prismen.

---

[1]) Mir ist es nicht möglich gewesen, die Fluorescenz am mikroskopischen Präparat wahrzunehmen.

Triäthylamin.

Kaliumwismutjodid: erst Tropfen, dann Nadelsterne.

Goldchlorid: gelbe Rechtecke mit gerader Auslöschung.

Natriumbromoaurat: teils nicht krystallinischer Niederschlag, teils rechteckige Formen wie vorhin.

Ferrocyankalium: rechteckige und schiefwinklige Platten, Prismen; gerade Auslöschung.

Pikrinsäure: gelbe Nadelsterne.

V. Aldehyde und Ketone.

H. Behrens[1]) benutzt vor allem Phenylhydrazin[2]) und p-Nitrophenylhydrazin als gemeinsame Reagenzien. Diese beiden Stoffe gelangen als salzsaure Verbindungen zur Anwendung; beim ersteren ist Natriumacetat zuzufügen, beim letzteren nicht. Paranitrophenylhydrazin kann auch als Base verwendet werden, man arbeitet dann in alkoholischer, bzw. essigsaurer Lösung[3]). Zur Prüfung auf das Reduktionsvermögen, welches bekanntlich nur den Aldehyden zukommt, verwendet man entweder ammoniakalische Silberlösung, der eine Spur Natronlauge zugesetzt worden ist oder erwärmt mit einer Mischung von Chinolin, Salzsäure und Ferricyankalium, welche im gegebenen Fall Quadrate, Rechtecke und Rauten von ferrocyanwasserstoffsaurem Chinolin abscheidet. Weiter ist Urethan ein Mittel, um Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden; nur die ersteren bilden leicht Kondensationsprodukte. Zur Ausführung ist zu bemerken, dass Urethan in fester Form, der Aldehyd in möglichst konzentrierter Lösung angewendet und dass konzentrierte Salzsäure hinzugefügt werden soll. Nachdem das Gemisch eine Weile sich selbst überlassen war, setzt man Wasser zu, worauf das Kondensationsprodukt ausfällt.

Von den auf kleine Substanzmengen anwendbaren Makroreaktionen, deren es eine grosse Zahl gibt, erwähnen wir die folgenden[4]):

1. Wird eine verdünnte, z. B. 1%ige wässerige oder alkoholische Lösung eines salzsauren Metadiamins mit der wässerigen oder alkoholischen Lösung eines Aldehyds oder Ketons versetzt, so entsteht eine intensiv grüne Fluorescenz, die nach etwa 2 Stunden

---

[1]) Chem. Ztg. **1902**, 1125, 1152; **1903**, 1105; Chem. Zentralblatt **1903** I 94; **1903** II 1471.

[2]) Vgl. hierzu namentlich Emil Fischer, Berl. Ber. **17**, 572 (1884).

[3]) Hans Meyer, Analyse usw. 628.

[4]) Hans Meyer, Analyse usw. 657 ff.

ihren Höhepunkt erreicht. Gemischte Ketone und Ketonsäuren geben die Reaktion nicht. Auf Alkalizusatz verschwindet die Fluorescenz, etwas Säure stellt sie wieder her. Es wird im allgemeinen empfohlen, die Reaktion wenn möglich in wässeriger Lösung auszuführen. Für das Arbeiten im kleinen Massstabe habe ich mit alkoholischen Lösungen bessere Erfahrungen gemacht. Nach dem Mischen erwärmt man einen Augenblick, die Kontrollprobe (salzs. m-Phenylendiamin in Alkohol) wird in der Regel auch eine schwache Fluorescenz aufweisen, es ist also in dieser Beziehung eine gewisse Vorsicht notwendig.

2. Reaktion der Aldehyde mit fuchsinschwefeliger Säure: man versetzt eine verdünnte (0,025 $^0/_0$) Fuchsinlösung mit so viel schwefeliger Säure bis eben Entfärbung eintritt und benützt diese Lösung (welche haltbar ist) als Reagens. Aldehyde färben es violett bis rot. Noch empfindlicher ist

3. die Reaktion von E. Fischer und Penzoldt: Man löst reine Diazobenzolsulfosäure in 60 T. kalten Wassers und wenig Lauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und lässt ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10—20 Minuten eine rotviolette Färbung. — Von den speziellen Reaktionen bringen wir die folgende kleine Auswahl:

Formaldehyd[1]). a) Kann in Hexamethylentetramin übergeführt werden: man setzt einen Überschuss von Ammoniak zu, erwärmt und konzentriert bis zum Entstehen einer Randkruste; hernach wird Ferrocyankalium und Salzsäure hinzugefügt. Es entstehen rhomboidale und sechsseitige Täfelchen der Ferrocyanwasserstoffverbindung. Ein Überschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, sonst bilden sich die grossen Rauten des chlorwasserstoffsauren Salzes.

b) V. Grafe gibt folgende Reaktion als charakteristisch für Formaldehyd an: man lässt die (wässerige oder alkoholische) Lösung zu einer Auflösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure fliessen. Wässerige Lösungen bewirken zuerst eine Fällung von Diphenylamin, hierauf entsteht ein smaragdgrüner Ring. Alkoholische Lösungen erzeugen nur die grüne Färbung. Bei starker Verdünnung ist ausserdem gelbgrüne Fluorescenz zu sehen. Die Färbung ist stabil, meist im Gegensatz zu der, welche andere

[1]) Behrens l. c.

Aldehyde hervorbringen (Acetaldehyd: rot; Propion-, Isobutyraldehyd gelbgrün, dann rot; Benzaldehyd, Vanillin: purpurrot). Die Reaktion erfordert eine etwas erhöhte Temperatur; sie stellt sich in der Proberöhre von selbst ein, beim Arbeiten am Objektträger muss erwärmt werden[1]).

Acetaldehyd. a) Überführung in Chinaldin nach Behrens[2]): Man destilliert nach Zusatz von Schwefelsäure ein Viertel der zu untersuchenden Flüssigkeit ab und schüttelt das Destillat nach dem Ansäuren mit Essigsäure mit einem Tropfen Anilin. Bei Gegenwart von Acetaldehyd trübt sich die Mischung bald; nach einer Weile wird mit Petroläther ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand dieser Ausschüttelung im vierfachen Volumen konzentrierter Salzsäure gelöst, diese Lösung eine Stunde sieden gelassen und darnach eingedampft (A). Man löst das evtl. entstandene Chinaldin in einem Tropfen Wasser und teilt in zwei Teile: den einen prüft man mit Ferrocyankalium und Salzsäure, den andern mit Platinchlorid. Dieser scheidet rötlichgelbe schiefwinkelige Stäbchen und Rosetten (auch lange Nadelbüschel) ab, jener bildet lichtgelbe Kuboide. Die Reaktion ist auch bei Gegenwart von Formaldehyd brauchbar, nur enthält dann der Rückstand A einen rotgelben amorphen Farbstoff.

b) Man versetzt mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat und engt die Probe stark ein: es entstehen die farblosen Rhomboide und Linsen der bekannten kondensierten Verbindung, welche stark polarisieren und einen Auslöschungswinkel von 33° besitzen. Formaldehyd liefert bei gleicher Behandlung eine gelatinöse Masse, welche aus feinen Nadeln besteht (Behrens).

Para- und Metaldehyd werden durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure in gewöhnlichen Aldehyd übergeführt.

Chloralhydrat[3]). a) Salzsaures Phenylhydrazin und Natriumacetat liefern ein charakteristisches Kondensationsprodukt, welches in farblosen Nadeln krystallisiert. Sie besitzen gerade Auslöschung und zeigen Subtraktionsfarben in der Längsrichtung. Nach einiger Zeit färben sie sich gelb bis braun.

b) Gelbes Schwefelammon trübt die Lösung von Chloralhydrat,

---

[1]) Z. f. w. Mikroskopie, XXIII, 369.

[2]) l c.

[3]) Für Reakt. a)—c) vergl. Behrens l. c.

die Trübung ist zuerst weiss, später rosa; beim Eindampfen der Probe entstehen rote Tröpfchen, in Alkohol löslich.

c) Mittels Lauge kann die Spaltung in Chloroform und Ameisensäure durchgeführt werden. Ersteres bildet Tröpfchen, die man nach dem Neutralisieren bei Zusatz von einer Spur Jod leicht als solche erkennt. Soll die letztere ebenfalls nachgewiesen werden, so dampfe man unter Vermeidung eines Überschusses von Ätzalkali ab und prüfe den in wenig Wasser gelösten Rückstand mittels Ceronitrat, wie unten angegeben.

d) Konzentrierte Schwefelsäure bildet Chloral, das sich in Tröpfchen abscheidet; sie lösen Jod mit brauner Farbe und verschwinden bei Zusatz von Wasser. Sehr empfindlich und wohl auch charakteristisch.

Akrolein. a) Anilin liefert einen gelbbraunen amorphen Niederschlag.

b) Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin liefert orangefarbige Sternchen, welche sehr charakteristisch sind. Das Reagens ist in Wasser zu lösen, die Lösung nötigenfalls mittels einer Spur Essigsäure zu klären[1]).

Aceton[2]). a) Chlorcalcium in Substanz bewirkt Abscheidung aus der wässerigen Lösung.

b) Salzsaures Semicarbazid bringt keine sichtbare Veränderung hervor.

c) Jodoformreaktion; vergl. S. 126.

d) o-Nitrobenzaldehyd und Lauge bilden blaue Flocken von Indigo.

e) Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin reagiert unter Bildung von schief abgeschnittenen Stäbchen; Acetaldehyd gibt eine ganz ähnliche Reaktion.

VI. Einbasische fette Säuren.

Ameisensäure. a) Charakteristisch ist das Cerosalz[3]): man versetzt die Lösung mit Ceronitrat, eventuell unter Zusatz von Magnesiumacetat, wenn freie Säure zugegen ist und lässt eindunsten. (Freie Ameisensäure wird am besten mit überschüssiger

---

[1]) Behrens, Chem. Zeitung 1903, 1105;

[2]) Daselbst 1902, 1152; über die Reaktion von Rimini s. Ch. Zentralbl. 1898 II 132.

[3]) Haushofer S. 46.

Magnesia im Spitzröhrchen gekocht und zentrifugiert.) Es entstehen farblose Aggregate, welche sich wie Pentagondodekaeder präsentieren und zwischen gekreuzten Nicols ein Polarisationskreuz zeigen. Oft erhält man Kugeln, welche dasselbe optische Verhalten aufweisen.

b) Zur weiteren Identifizierung wird man vielleicht noch das Silbersalz benutzen; es krystallisiert aus neutraler oder schwachsaurer Lösung und bildet graue zerfaserte Tafeln und Sterne von zarten Konturen, welche sich in kurzer Zeit schwärzen[1]).

c) Czapek weist Ameisensäure mittels Sublimat nach: man erwärmt auf 70—80° und erhält Kryställchen von Kalomel[2]).

Essigsäure. a) In vielen Fällen wird man die bekannte Kakodylreaktion einer speziell mikrochemischen Reaktion vorziehen.

b) Zur Überführung in Natriumuranylacetat dient eine Mischung von Uranylformiat und Natriumformiat, welche beim Zusammenbringen mit Acetaten die bekannten Tetraeder (S. 108) liefert. Ammonsalze oder Buttersäure beeinträchtigen die Sicherheit der im übrigen sehr verlässlichen Reaktion (Behrens[3]).

c) Kupferacetat bildet Rauten mit kräftigem Pleochroismus von blau nach gelbgrün[4]).

d) Das Silbersalz bildet hauptsächlich langgestreckte Sechsecke, welche sich in etwa 100 T. Wasser lösen und gerade Auslöschung zeigen. Auch andere Formen und Aggregate kommen vor[5]).

Propionsäure. Behrens[6]) gibt das Bariumsalz als besonders charakteristisch an, man erhält es nach Zusatz von Bariumacetat zu der zu prüfenden Lösung, z. B. dem Calciumsalz, in Form oktaederähnlicher Krystalle, die lebhaft polarisieren, nach den Achsen auslöschen und einen spitzen Winkel von 62° besitzen[7]). Das Kupfersalz ähnelt dem Acetat, ist aber weniger dichroitisch[8]).

---

[1]) Behrens, org. T. IV. S. 23, 24; Haushofer, M. R. S. 69.

[2]) Richters Referat S. 212.

[3]) l. c.

[4]) Groth, Chem. Krystallogr. III, 66.

[5]) Abbildung S. Haushofer S. 77.

[6]) l. c. S. 27.

Genaue krystallogr. Angaben: v. Zepharovich, Wiener Akad.-Ber. 77 II 614 (1878).

[8]) Groth, Chem. Krystallogr. III, 205.

n-Buttersäure. Beim Zusammenbringen von Kupfer- oder Silbernitrat mit butters. Calcium erhält man nach Behrens[1]) entweder flockige Fällungen oder (bei höherer Temperatur) ölige Tropfen. Das Kupfersalz krystallisiert langsam spontan, schneller auf Zusatz von Alkohol in gestreckten Sechsecken, welche entweder einen Endwinkel von 90° oder einen solchen von 115° aufweisen. Im ersten Falle ist der Auslöschungswinkel 40°, im letzteren 16°. Auch Rauten mit einem spitzen Winkel von 65°, Zwillingen und anderen Formen kann man begegnen. Das Silbersalz bildet ziemlich charakteristische Nadeln, auch monokl. Prismen[2]).

Isovaleriansäure bildet ein charakteristisches Kupfersalz, welches z. B. aus freier Säure und Kupferacetat erhalten werden kann. Die Abscheidung erfolgt unter ähnlichen Umständen wie beim buttersauren Salz, die Krystalle sind dunkelgrün, nicht dichroitisch, teils sechsseitige Scheiben, teils rechteckige Täfelchen und Prismen, auch Zwillinge und Kugeln. Sie erscheinen auch bei Gegenwart von Buttersäure (Behrens). Das Salz ist sublimierbar; in kleiner Menge von Objektträger zu Objektträger. Als Sublimat erhält man erst einen unscheinbaren Staub, später entstehen daraus, zumal beim Anhauchen, grüne Kügelchen und Sterne. Sublimiert man im evakuierten Spitzröhrchen, so findet anscheinend keine nennenswerte Zersetzung statt und es gelingt auch, grössere Krystalle zu erhalten[3]).

Das Zinksalz bildet dünne, schwach polarisierende, schiefwinkelige Täfelchen, meist zu Scheiben und Kugeln verwachsen (Behrens[4]).

Sollen diese Fettsäuren getrennt werden, so versetzt man das Gemisch mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion und destilliert über freiem Flämmchen aus der kleinen Retorte (Seite 127). Zunächst geht Valeriansäure über; wird dann Schwefelsäure oder Phosphorsäure in kleinen Anteilen durch den Tubus zugefügt, so folgen nach und nach die Säuren mit kleinerem Molekulargewicht. Näheres ist in Behrens Anleitung IV. Heft S. 31 ff. zu suchen[5]).

[1]) l. c. S. 29.
[2]) Beilstein I. 422; Raupenstrauch M. f. Ch. 6, 588.
[3]) Vergl. Hans Meyer, Analyse usw. S. 278.
[4]) l. c.
[5]) S. auch Beilstein's Handb. I. 388.

Für Palmitin- und Stearinsäure sind bisher keine mikrochemischen Reaktionen bekannt, ebensowenig für die Säuren der Ölsäurereihe. Die Darstellung von Elaidinsäure gelingt mit sehr kleinen Mengen, wenn man ein Tröpfchen Ölsäure den Dämpfen aussetzt, welche sich aus einem Gemisch von Nitrit und konz. Salpetersäure entwickeln. Vielleicht lässt sich die Eigenschaft ölsaurer und fettsaurer Salze, krystallinisch-flüssige Phasen zu bilden zu Rektionen auf diese Säure verwerten[1]. — Noch sei hinzugefügt, dass Verseifungsversuche mit Fetten öfters unter dem Mikroskop ausgeführt worden sind; Molisch[2]) benutzt ein Gemisch von konz. Kalilauge und Ammoniak. Über weitere Reaktionen der botan. Mikrochemie vergl. Zimmermanns Mikrotechnik S. 68.

VII. Mehrwertige Alkohole und deren Derivate.

Cholin[3]. a) Starke, in Wasser leicht lösliche Base. Für die folgenden Reaktionen ist das salzsaure Salz zu verwenden.

b) Goldchlorid erzeugt in konzentrierten Lösungen einen gelben Niederschlag, in grösserer Entfernung vom Reagens entstehen ziemlich charakteristische Kreuze.

c) Jodjodkalium erzeugt einen braunen Niederschlag, der in der Regel amorph aussieht.

d) Phosphormolybdänsäure bildet eine gelbe Fällung, in welcher kleine Stäbchen, auch quadratische und sechsseitige Täfelchen zu sehen sind.

e) Sublimat erzeugt säulenförmige Krystalle, welche schiefe Auslöschung (39°) aufweisen.

f) Das Chlorplatinat krystallisiert aus Wasser in monoklinen Formen von dunkeloranger Farbe, aus wässerigem Alkohol dagegen tesseral. Sehr charakteristisch[4].

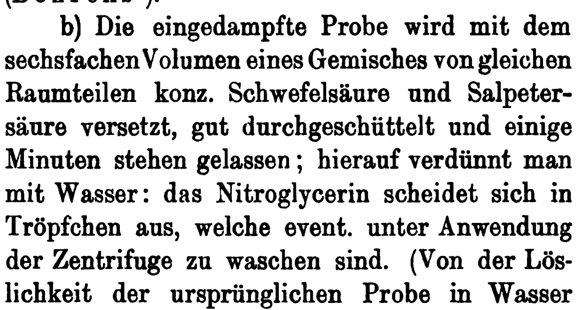
g) Zersetzung durch Kochen mit konz. Lauge liefert Trimethylamin, das sich durch den Geruch verrät und die Erkennung von 0,5 μg Cholin ermöglicht. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass unser Geruchsorgan gegenüber Trimethylamin sehr bald ermüdet. (Diesen „Geruchsumschlag“ zeigen noch viele andere übelriechende Stoffe[4].

[1] Vergl. z. B. O. Lehmann, Krystallisationsmikroskop. S. 51.
[2] Histochemie d. pflanzl. Genussmittel S. 10. (Jena 1891.)
[3] Bolland, Monatsh. f. Ch. 29, 979.
[4] Kauffmann und Vorländer, Berl. Berichte 43, 2735.

Taurin ist durch seine optischen und krystallographischen Eigenschaften gut gekennzeichnet [1]). Man lässt aus heissem Wasser krystallisieren und erhält schön ausgebildete farblose Prismen, welche in ihrem Habitus etwa an Natriumchlorplatinat erinnern. Stumpfer Winkel ca. 129°, schiefe Auslöschung, Neigungswinkel einer Auslöschungsrichtung gegen die Prismenkante meist 8° (nach Behrens 0—45°). Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung.

Glycerin. Der Nachweis geschieht durch Umwandlung in Akroleïn oder in Nitroglycerin.

a) Liegt eine wässerige Lösung vor, so wird sie eingedampft, mit etwas Asbest und Kaliumhydrosulfat versetzt und im Proberöhrchen erhitzt. Das Akroleïn ist am Geruch zu erkennen. Weitere Prüfung nach S. 134 (Behrens [2]).



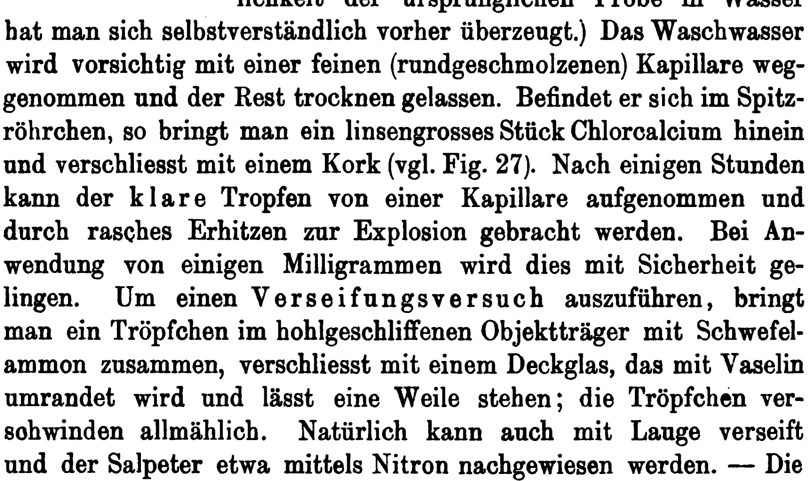


Fig. 27.

b) Die eingedampfte Probe wird mit dem sechsfachen Volumen eines Gemisches von gleichen Raumteilen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure versetzt, gut durchgeschüttelt und einige Minuten stehen gelassen; hierauf verdünnt man mit Wasser: das Nitroglycerin scheidet sich in Tröpfchen aus, welche event. unter Anwendung der Zentrifuge zu waschen sind. (Von der Löslichkeit der ursprünglichen Probe in Wasser hat man sich selbstverständlich vorher überzeugt.) Das Waschwasser wird vorsichtig mit einer feinen (rundgeschmolzenen) Kapillare weggenommen und der Rest trocknen gelassen. Befindet er sich im Spitzröhrchen, so bringt man ein linsengrosses Stück Chlorcalcium hinein und verschliesst mit einem Kork (vgl. Fig. 27). Nach einigen Stunden kann der klare Tropfen von einer Kapillare aufgenommen und durch rasches Erhitzen zur Explosion gebracht werden. Bei Anwendung von einigen Milligrammen wird dies mit Sicherheit gelingen. Um einen Verseifungsversuch auszuführen, bringt man ein Tröpfchen im hohlgeschliffenen Objektträger mit Schwefelammon zusammen, verschliesst mit einem Deckglas, das mit Vaselin umrandet wird und lässt eine Weile stehen; die Tröpfchen verschwinden allmählich. Natürlich kann auch mit Lauge verseift und der Salpeter etwa mittels Nitron nachgewiesen werden. — Die

[1]) Groth, Chem. Krystallogr. III, 125.

[2]) Chem. Ztg. 1903, 1105.

Veresterung gelingt mit einem Milligramm leicht, für den Verseifungsversuch wird man mit einem eben sichtbaren Tröpfchen auskommen.

Mannit hinterbleibt beim Eindampfen der wässerigen Lösung in säulenförmigen Krystallen und Nadelbüscheln, welche in gestaltlicher Beziehung leider wenig Charakteristisches bieten. Brechungsindices 1,55 und 1,555[1]).

VIII. Mehrwertige einbasische Säuren und Verwandtes.

Glykolsäure[2]). a) Das Calciumsalz ist schon von Schreiber[3]) zur mikroskopischen Charakteristik benutzt worden, es bildet hauptsächlich Haare und Nadeln, das Kupfersalz bildet mikroskopische grünblaue Prismen[4]) ohne Dichroismus; spitzer Winkel 73°, starke Polarisation, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung, die Auslöschungsrichtung schliesst mit der Prismenkante einen Winkel von 26° ein. Neigt zur Bildung von übersättigten Lösungen[5]). Beide Salze sind sehr schön durch Eintragen der Hydroxyde in die Lösungen der freien Säuren zu erhalten.

b) Das Silbersalz bildet recht charakteristische monokline Leisten. Die freie Säure wird mit Ammon übersättigt, zum Syrup eingedunstet und dieser mit einer 2%igen Silbernitratlösung betupft. Auch das Bleisalz ist krystallographisch untersucht worden[6]).

Gährungsmilchsäure. a) Die Spaltung in Aldehyd und Ameisensäure erfordert etwa 5 mgr Substanz. Man destilliert mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser und prüft die eine Hälfte des Destillats mittels Phenylhydrazin, die andere mittels Ceronitrat (S. 133 u. 134)[7]). Für Trennungen ist die Löslichkeit der Milchsäure in Äther wichtig.

b) Charakteristisch ist das gährungsmilchsaure Zink, welches aus der freien Säure durch Kochen mit Zinkoxyd erhalten werden kann: farblose Stäbchen, Plättchen, Sterne und X-Formen,

---

1) Bolland Monatsh. f. Ch. 31, 387. Vergl. S. 33.
2) Krystallogr. Angaben Groth, Ann. d. Chemie 200, 77.
3) J. f. prakt. Chemie (2) 13, 440.
4) Heintz, Jahresbericht f. Ch. 1861, 440.
5) Behrens, org. T. IV. S. 62.
6) Groth, Chem. Krystallogr. III. 91.
7) Behrens, org. T. IV. S. 45.

welche zwischen gekreuzten Nicols kräftig hervortreten. Subtraktionsfarben in der Längsrichtung[1]).

Amidoessigsäure. a) Glykokoll ist aus wässeriger Lösung mittels Alkohol in rechtwinkeligen Stäbchen fällbar, welche kräftig polarisieren, gerade auslöschen und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung zeigen. Die Gegenwart von Verunreinigungen beeinflusst die Formen[2]).

b) Die Kupferverbindung wird erhalten, indem man Hydroxyd oder Carbonat in die wässerige Lösung einträgt. Man kocht im Spitzröhrchen, zentrifugiert nötigenfalls und lässt am Objektträger eindunsten. Meist Nadelbüschel. Die Individuen zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung. Beurteilung der Farbe (hellblau) im auffallenden Licht[3]).

c) Das Silbersalz wird in ähnlicher Weise erhalten. Oder man versetzt (nach Behrens) mit Silbernitrat und lässt Ammoniak von einem damit benetzten Glasstab gerade nur bis zum Eintreten einer Trübung zutreten. Charakteristische monokline Prismen, Auslöschungswinkel 30°, spitzer Winkel der Rauten 76°.

Alaninkupfer bildet sternförmig gruppierte dünne Stäbchen. — Über α-Amidovaleriansäure vergl. Bolland, Monatsh. f. Ch. **29**, 981.

Leucin bildet Blättchen, die unter dem Mikroskop wenig Charakteristisches bieten. Sublimierbar bei etwa 170° (Borodin). Die schwerlösliche Kupferverbindung ist wie die des Glykokolls zu erhalten[4]), sie bildet kleine Scheibchen, Stäbchen und Kugeln. Die blaue Farbe ist nur an nicht zu kleinen Mengen bei auffallendem Licht wahrnehmbar. — Wir fügen noch hinzu, dass Leucin unter Umständen mittels Alkohol oder Glycerin zur Krystallisation gebracht worden ist[5]).

---

[1]) Mit dem von Behrens empfohlenen Kobalt-Bleilactat habe ich keine günstigen Erfahrungen gemacht. Über Zinklactat S. auch Groth, Chem. Krystallogr. III. 218.

[2]) Curtius, Z. f. Krystallogr. 9, 349.

[3]) Die von Behrens angegebene braune Farbe im durchfallenden Licht habe ich nicht beobachtet. Vgl. org. T. IV. S. 65. Genauere krystallogr. Angaben über Glykokoll: Groth, Chem. Krystallogr. III. 98.

[4]) Behrens empfiehlt in allen diesen Fällen festen Kupfervitriol und die ammoniakalische Lösung der Amidosäure anzuwenden.

[5]) Richters Referat, Zimmermann, Bot. Mikrotechnik S. 80.

Glyoxal[1]) gibt mit Phenylhydrazin eine brauchbare Reaktion: der zuerst entstehende flockig gelbe Niederschlag (welcher aus Alkohol in feinen Blättchen krystallisiert)[2]), verwandelt sich bei Gegenwart von überschüssigem Reagens in ein rotgelbes Osazon, das Sterne und Kreuze bildet.

Glyoxalsäure[3]). a) Das Calciumsalz bildet rechtwinkelige Prismen mit gerader Auslöschung. Saure Lösungen fällt man passend durch vorsichtiges Neutralisieren mit Soda.

b) Das Bleisalz ist ein pulveriger Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser kleine Stäbchen liefert. In heissem Ammonacetat löslich.

c) Silbernitrat wird in neutraler Lösung reduziert.

d) Phenylhydrazin erzeugt einen charakteristischen Niederschlag von Phenylhydrazinglyoxalsäure[4]).

Brenztraubensäure. a) Bei gewöhnlicher Temperatur meist flüssig. Die Salze krystallisieren in mikrochemischen Proben ebenfalls schwer, haben vielmehr grosse Neigung, gummiartig zu erstarren.

b) Phenylhydrazin bildet feine Nadelbüschel, welche aus heissem Wasser sehr gut umkrystallisiert werden können. Die grösseren Individuen bleiben zwischen gekreuzten Nicols in allen Lagen hell, die kleineren zeigen gerade Auslöschung; p-Nitrophenylhydrazin fällt winzige gelbe Nadeln.

c) Setzt man konz. Lauge und ein Körnchen Nitroprussidnatrium zu, so entsteht Purpurfärbung, welche durch Essigsäure in (bald verschwindendes) Blau übergeht[5]).

d) Mit salzsaurem Orthophenylendiamin und Natriumacetat gibt die wässerige Lösung blassgelbe Büscheln von Stäbchen, welche schiefe Auslöschung zeigen[6]).

IX. Zwei- und mehrbasische Säuren und Verwandtes.

Oxalsäure. a) Bildet wasserhaltig farblose monokline Prismen; ihre Enden sind meist von einer Art Dachflächenpaar gebildet, an

---

[1]) Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1126.
[2]) E. Fischer, Berl. Ber. 17, 575.
[3]) Behrens, org. T. IV. S. 61.
[4]) S. Beilsteins Handb. I. 630.
[5]) Vgl. Simon, Beilstein, Erg. Bd. I. 236.
[6]) Vgl. Behrens, Z. anal. Ch. 43, 343.

welchem ein Winkel von 119° beobachtet werden kann[1]). Sie liefert leicht ein Sublimat, in welchem, zumal nach dem Anhauchen, Rauten mit einem spitzen Winkel von 65° zu finden sind[2]).

b) Von den schwerlöslichen Salzen ist wohl das Calciumsalz am wichtigsten; man wird am besten die in der Makroanalyse gebräuchlichen Kennzeichen (Löslichkeit in Salzsäure, Schwerlöslichkeit in Essigsäure) zu seiner Erkennung benützen, da die Krystalle (Stäbchen, kurze Pyramiden) meist klein ausfallen. Ähnlich ist das Strontiumsalz, es gibt aber leichter etwas grössere Krystalle.

c) Als hübsche Krystallfällung empfiehlt sich z. B. das Harnstoffoxalat, welches grosse schiefwinkelige Tafeln bildet.

Malonsäure. a) Bildet grosse, trikline, tafelförmige Krystalle[3]). Zerfällt in der Hitze in Essigsäure und Kohlendioxyd, welche man nach bekannten Methoden nachweist. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine gelbrote Säure ($C_{11} H_4 O_8$), deren Lösung in Eisessig je nach der Intensität der Beleuchtung gelb bis blaugrün fluoresciert.

b) Bleiacetat bringt in den Alkalisalzen und in der Lösung der freien Säure einen weissen Niederschlag hervor, der, aus heissem Wasser umkrystallisiert, dünne Prismen[4]) und prächtige Nadelbüschel liefert. Die Individuen polarisieren schwach (Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung) und zeigen gerade Auslöschung. Das Doppelsalz mit Kupfer erhält man durch Zusatz von Kupferacetat; es ist besonders charakteristisch: blassgrüne Rauten mit einem spitzen Winkel von 85°, dann aber auch Wetzsteinformen und daraus zusammengesetzte Kreuze; Polarisation kräftig, Additionsfarbe in der Richtung der längeren Diagonale, Auslöschungsrichtung mit derselben einen Winkel von 4° einschliessend (Behrens l. c.).

Gewöhnliche Bernsteinsäure[5]). a) Monokline Prismen, aus wässeriger Lösung selten deutlich[6]), Brechungsindices 1,62, 1,49, 1,43[7]). Das Sublimat (Anhydrid?) bildet ein feines rhom-

---

[1]) Haushofer, M. R. S. 81, daselbst auch Abbildung.
[2]) Behrens, org. T. IV. 39.
[3]) Haushofer Jahresbericht f. Ch. 1880, 781.
[4]) Behrens, org. T. IV, S. 61.
[5]) Behrens, org. T. IV. 43.
[6]) Haushofer, M. R. 73.
[7]) Bolland l. c.

bisches Gitter. Aus salpetersaurer Lösung erhält man Rauten und schiefwinkelige Prismen. Im Gegensatz zur Oxalsäure zeigen auch die kleinsten Individuen kräftige Polarisationsfarben.

b) Bringt man ein Körnchen Bleiacetat in die Lösung von Bernsteinsäure oder einem Succinat, so geht von jenem eine staubförmige Trübung aus. Nach einer Weile findet man kleine charakteristische Rauten, auch Wetzsteine und daraus zusammengesetzte Drusen.

c) Silbernitrat bringt auch in stark verdünnten Bernsteinsäurelösungen eine Fällung hervor. Die Krystalle sind nach Behrens sehr mannigfaltig, am häufigsten sieht man linsenförmige Gestalten, welche in ihrer Anordnung oft an Hefezellen erinnern.

Oxalsäure und Bernsteinsäure können durch Sublimation getrennt werden [1].

d) Beim Umkrystallisieren aus Saffraninlösung erhält man Krystalle von farblos-violettem Pleochroismus (vergl. S. 124, O. Lehmann).

Isobernsteinsäure bildet beim Erhitzen kein Anhydrid, sondern zerfällt in Kohlensäure und Propionsäure.

Äpfelsäure [2]. a) Beim vorsichtigen Erhitzen erhält man wesentlich ein unscheinbares Sublimat (Maleïnsäureanhydrid) und einen Rückstand (Fumarsäure), der aus Wasser umzukrystallisieren ist und dann mannigfaltige, aber zumeist charakteristische Formen zeigt. Brechungsindices der Äpfelsäure 1,56 und 1,51 [3]).

b) Das Silbersalz bildet sich beim Einlegen von Silbernitrat in die zu prüfende Lösung, welche freie Säure oder ein Malat enthalten kann, in Form charakteristischer Blätter. Sie sind vier- oder achteckig, anscheinend tetragonal und oft zu kugeligen Drusen vereinigt. Freie Säure gibt hauptsächlich die Blätter, die Salze liefern die Kugeln.

c) Das Bleisalz ist z. B. durch Kochen der Säure mit Bleioxyd darzustellen; es krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen Kugeln, die oft lange Ketten bilden.

Asparagin [4]. a) Farblose rhombische Prismen, aus wässe-

---

[1]) Behrens, mikrochem. Technik S. 15.
[2]) Behrens, org. T. IV. 47. Haushofer, M. R. 65.
[3]) Bolland, Monatsh. f. Ch. 31, 387.
[4]) Behrens, org. T. IV. S. 68.

riger Lösung auch durch Alkohol in deutlichen Krystallen fällbar, überhaupt von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Unter den Formen dominieren Rauten mit einem spitzen Winkel von 51°[1]). Löst sich bei 100° im Krystallwasser (in Schnitten, Zimmermann). Kann unter Umständen mittels Glycerin zur Krystallisation gebracht werden[2]).

b) Die Kupferverbindung wird wie die des Glycocolls dargestellt, ist aber viel schwerer löslich; sie bildet Stachelkugeln und rhomboidal umgrenzte Blättchen, häufig Zwillinge. Prüfung auf die Farbe (ultramarinblau) in auffallendem Licht.

Asparaginsäure gibt ebenfalls eine Kupferverbindung, doch ist deren Krystallisationsvermögen leider nicht sehr gross.

Rechtsweinsäure. a) Bildet farblose, monokline Krystalle, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Äther löslich sind. Brechungsindices: 1,49, 1,53, 1,58 [3]).

b) Charakteristisch ist das saure Kaliumsalz $C_4 H_5 K O_6$, welches in Wasser schwer und in wässerigem Weingeist noch weniger löslich ist. Man sieht Rechtecke, Quadrate und Sechsecke; die ersteren erscheinen an den Schmalseiten oft eingekerbt, so dass etwa X-Formen zustande kommen[4]).

c) Das Silbersalz[6]) wird aus Essigsäure oder wenig verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert[7]). Rauten mit einem spitzen Winkel von 55°. Knieförmige Zwillinge. Auslöschungsrichtung der Rauten annähernd diagonal, Additionsfarben in der Richtung der längeren Diagonale.

d) Das Calcium- und das Strontiumsalz sind gleichfalls schwerlöslich und gut krystallisierbar. Beim Calciumsalz (vergl. S. 105) ist die Löslichkeit in 10%iger Kalilauge wichtig[5]).

Citronensäure[8]). a) Farblose Krystalle des rhombischen Systems, Löslichkeitsverhältnisse wie die der vorigen Säure. Bre-

---

[1]) Abbildung in Zimmermanns Mikrotechnik S. 80. Die Rauten löschen parallel der langen Diagonale aus und zeigen in dieser Richtung Additionsfarben. Genaue kryst. Angaben: Groth, Chem. Krystallogr. III. 278.

[2]) Richters Referat.

[3]) Bolland l. c.

[4]) Haushofer, M. R. 56.

[5]) Zimmermann, Mikrotechnik S. 61, Haushofer, M. R. 86.

[6]) Haushofer, M. R. 87.

[7]) Behrens, org. T. IV. S. 50.

[8]) Behrens, org. T. IV. 51; Richters Referat S. 213.

chungsindices: 1,51, 150, 1,52[1]). Beim Erhitzen liefert sie ein Sublimat von Citraconsäureanhydrid. Erwärmt man dieses mit Wasser und lässt eindunsten, so hinterbleiben Krystalle von Citraconsäure, welche an Magnesiumammoniumphosphat erinnern und ein Thallosalz bilden, das etwa wie das Chlorür dieses Metalls aussieht.

b) Das ziemlich charakteristische Silbersalz wird aus heissem Wasser umkrystallisiert: Nadeln, Linsen, Stäbchen und Kügelchen.

c) Das Wismutsalz krystallisiert aus Lösungen, welche etwas freie Salpetersäure enthalten, in farblosen Linsen und Kreuzen.

d) Das Calciumsalz kann zu Trennungen verwendet werden, wenn man berücksichtigt, dass es beim Kochen der (neutralen) Lösung ausfällt. Die wenig charakteristischen Formen sind in Haushofers M. R. S. 75 abgebildet.

X. Cyanverbindungen.

Cyanwasserstoff. Der Nachweis erfolgt durch Überführung in Berlinerblau, wie S. 124 angegeben worden ist. Die Überführung in Berlinerblau kann übrigens auch zum lokalisierten Nachweis der Blausäure dienen[2]). Eventuell wird auch die Umwandlung in Rhodanwasserstoff herangezogen werden: Abdampfen mit einem Tropfen gelbem Schwefelammonium und Prüfung mit wenig Eisenchlorid.

Ferrocyanwasserstoff und Ferricyanwasserstoff. a) Obschon die bekannten Eisenreaktionen in der Regel zur Erkennung ausreichen werden, soll doch noch bemerkt werden, dass die erstere Säure nach Behrens eine schöne Krystallfällung mit Chinolin liefert: Kuboide, welche aus salzsaurer Lösung leicht ausfallen[3]). Vgl. S. 131.

b) Eine Lösung von Ferricyanwasserstoff bildet auf Zusatz von salzsaurem Benzidin und Natriumacetat hellblaue kleine Rauten und Sternchen[4]). Auf diese Weise können die beiden Säuren (bei Gegenwart von etwas Salzsäure) nebeneinander erkannt werden[5]).

---

[1]) Bolland l. c.
[2]) Treub, Z. f. w. Mikroskopie XIII, 127.
[3]) Chem. Ztg. 1902, 1125.
[4]) Behrens, Z. anal. Ch. 43, 342.
[5]) Behrens Anleitung S. 120.

Cyanursäure. a) Bildet aus Wasser monokline Säulen (mit 1 Mol. H_2O), aus konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure (wasserfreie) Quadratoktaeder[1]. Beim Erhitzen entstehen die stechenden Dämpfe von Cyansäure.

b) Charakteristisch ist das Kupferammoniumsalz: Man löst die Probe (freie Säure) in Ammoniak und fügt Kupferlösung hinzu; es entsteht ein rosenfarbiger Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope farblose Rauten zeigt (Behrens[2]).

c) Beim Verrühren mit Natronlauge (1:6) verwandelt sich die Cyanursäure in das darin schwerlösliche Natriumsalz, welches den Tropfen in Form feiner Nadeln erfüllt[3]. Charakteristisch und empfindlich.

Knallsäure. Knallquecksilber erhält man bei der Darstellung nach Beckmann wesentlich in losen Krystallen von rautenförmigem Umriss, welche einen spitzen Winkel von 50° aufweisen und in der Richtung der längeren Diagonale auslöschen. In der Lösung eingebettet erscheinen sie merklich heller, wenn die längere Diagonale auf dem Hauptschnitt des Nicols senkrecht steht. Teilweise dieselben Formen entstehen, wenn die Lösung in Cyankalium mit Essigsäure gefällt wird. Die Neigung zur Bildung von orientierten Aggregaten ist eine sehr grosse, so dass Kreuze, Kleeblätter und Pseudonadeln auftreten, welche in dem optischen Verhalten an die oben erwähnte Grundform erinnern.

Sulfocyanwasserstoffsäure. Wir verweisen auf die bekannte Eisenreaktion. Man vermeide einen Überschuss von Ferrisalz.

Allylsenföl wird in Thiosinnamin verwandelt: man bringt ein Tröpfchen mit der doppelten Menge konzentrierten wässerigen Ammoniaks in ein Kapillarröhrchen, schmilzt zu und erhitzt entweder eine Stunde auf 100° oder lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Reaktionsprodukt bildet neutrale ölige Tröpfchen, die sich unterm Mikroskop kaum vom angewandten Senföl unterscheiden. Sie krystallisieren aber leicht beim Impfen

---

[1] Die von Bolland angegebenen Brechungsindices, 1.70 und 1.43, dürften sich auf die wasserhaltige Säure beziehen. Monatsh. f. Ch. 31, 387.

[2] Anleitung S. 77.

[3] Diese Reaktion ist bekanntlich in einer etwas anderen Form (die sich nach meinen Beobachtungen für mikrochemische Zwecke minder eignet) von A. W. v. Hofmann eingeführt worden.

mit einer Spur festen Allysulfoharnstoffs. Spitze Weberschiffchen, meist zu Drusen gruppiert von sehr kräftiger Polarisation.

Cyanamid wird durch Überführung in die Silberverbindung CN_2Ag_2 identifiziert: gelber Niederschlag, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, kaum in kaltem Ammoniak. Erwärmt man damit, so krystallisiert es beim Abkühlen in Nadeln, doch entsteht dabei immer auch Dicyandiamid. (Eine Lösung, welche die Reaktionen des Cyanamids gibt, ist am einfachsten durch Glühen von Harnstoff mit Ätzkalk und Ausziehen mit Wasser zu erhalten. Eventuell leitet man Kohlensäure ein und filtriert vom Calciumcarbonat ab[1]). Übrigens ist Natriumcyanamid Handelsartikel.)

XI. Kohlensäurederivate.

Harnstoff. a) Tetragonale Säulen, aus kleinen Tröpfchen Nadeln (vergl. S. 37), welche in der Längsrichtung Additionsfarben zeigen. Brechungsindices: 1,61, 1,485[2]). Sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Schmilzt unzersetzt bei 132°, bei weiterem Erhitzen wird die Probe fest und stellt dann wesentlich ein Gemisch von Cyanursäure und Biuret dar. Diese beiden Stoffe trennt man mittels warmen Wassers, welches Biuret löst (Prüfung mit Kupfersulfat und Lauge); der Rückstand von Cyanursäure wird in das Kupferammonsalz (S. 146) übergeführt.

b) Salpetersäure fällt das schwerlösliche Nitrat in Form (monokliner[3])) sechsseitiger oder rautenförmiger Platten, welche oft dachziegelartig übereinander liegen. Spitzer Winkel 82°[4]). Auch Oxalsäure gibt eine gut krystallisierende Additionsverbindung, doch ist sie etwas leichter löslich wie das Nitrat.

c) Palladiumchlorür, welches man als Lösung auf die zu prüfende feste Probe bringt, erzeugt winzige Stäbchen, Linsen, Rauten und Stachelkugeln einer anscheinend zuerst von Drechsel[5]) gewonnenen Verbindung. Die Aggregate erhalten dadurch ein merkwürdiges Aussehen, dass die Gebilde, aus welchen sie unmittelbar aufgebaut erscheinen, offenbar selbst wieder zusammengesetzt

---

[1]) S. Drechsel J. pr. Ch. (2) 21, 81 und Emich, Monatsh. f. Ch. 10, 321.

[2]) Bolland, l. c.

[3]) Groth, Chem. Krystallogr. III. S. 540.

[4]) Behrens, org. T. IV. S. 1—3.

[5]) J. f. prakt. Chemie, (2) 20, 469 (1879).

sind und eigentümliche Krümmungen und Verzweigungen aufweisen. Die Reaktion wird von Behrens empfohlen[1]).

Die Xanthogensäure bildet bekanntlich sehr viele gut krystallisierende Verbindungen; wird z. B. ein Körnchen des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Bleiacetat benetzt, so entstehen feine Nadeln.

Sulfoharnstoff bildet dicke, rhombische Prismen mit charakteristischen treppenförmigen Flächen, löslich in Wasser und Alkohol. Die geschmolzene Substanz erstarrt zunächst zu Nadeln; lässt man gesättigte Lösung zutreten, so findet Umwandlung in die kurzen Prismen statt. (O. Lehmann)[2]). Die Lösung gibt mit sehr vielen Metallsalzen bemerkenswerte Erscheinungen, z. B.

a) Ammoniakalische Silberlösung verwandelt in ein Gemisch von Schwefelsilber und Cyanamidsilber, welch letzteres mittels verdünnter Salpetersäure ausgezogen und mittels Ammoniak wieder gefällt werden kann.

b) Palladiumjodür (das man am Objektträger fällt und flüchtig auswäscht) löst sich leicht in Schwefelharnstofflösung auf; nach einer Weile scheiden sich bernsteingelbe Stäbchen, Quadrate und Rauten ab[3]).

c) Beim Umkrystallisieren aus wässeriger Fuchsinlösung erhält man nadelförmige Krystalle, welche lebhaften Pleochroismus (rotviolett) zeigen (O. Lehmann, vergl. S. 124, Anm.).

Anmerkung. Verbindungen, welche die Gruppe CS= enthalten, geben nach Tschugaeff[4]) beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid eine blaue Schmelze, welche sich in Benzol oder Chloroform mit derselben Farbe auflöst.

Guanidin. a) Goldchlorid bildet die von A. W. Hofmann angegebene, prachtvoll krystallisierende Verbindung: lange gelbe Nadeln mit gerader Auslöschung und schwachem Dichroismus. Zusatz von Bromnatrium veranlasst die Bildung grösserer Spiesse, welche ebenfalls gerade Auslöschung und Dichroismus (orangerotbraun) zeigen. Das Jodoaurat bildet schwarze, schwer lösliche Stäbchen.

---

[1]) l. c.

[2]) Mol.-Physik I 404.

[3]) Behrens, org. T. IV. 4.

[4]) Berl. Ber. 35, 2482.

b) Recht charakteristisch ist das Pikrat[1]). Man erhält es beim Vermischen der betreffenden Lösungen zunächst als feinkrystallisierte Fällung, die aus heissem Wasser umzukrystallisieren ist. Es bildet dann schöne Rhomben, und flache gestreifte Winkel. Spitzer Winkel 45°. Schwach dichroitisch.

Kreatin löst sich in Wasser schwer, in Alkohol nicht und wird aus sauren Lösungen mittels Ammoniak in monoklin prismatischen[2]) Krystallen abgeschieden; sehr lange Sechsecke mit einem Endwinkel von 145°[3]), anfangs oft vorwiegend Wetzsteine. Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung. Abdampfen mit verdünnten Mineralsäuren erzeugt

Kreatinin. Es ist weit leichter löslich als das Vorige und krystallisiert in dünnen monoklinen Prismen. Alkohol löst ebenfalls und kann deshalb zur Trennung von Kreatin benutzt werden[3]). Chlorzink fällt eine Doppelverbindung, die in Körnern krystallisiert. Ebenso erhält man mittels Silbernitrat und mittels Sublimat Krystallfällungen[4]). Pikrinsäure fällt prächtige Nadelbüschel, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden können. Bei Zusatz von Nitroprussidnatrium und verdünnter Lauge entsteht eine rubinrote Färbung, welche bald in gelb umschlägt. Essigsäure ruft nun erst grüne, dann blaue Färbung hervor (Weil, Salkowski[5]).

Alloxan bildet grosse glänzende Prismen[6]). Wird die wässerige Lösung (welche die Haut bekanntlich rot färbt) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat versetzt, so erhält man zuerst Kügelchen, später lange gelbe Spiesse[7]).

Harnsäure wird infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus den Salzen mittels starker Säure sehr leicht abgeschieden. Aus reiner Lösung entstehen wesentlich gestreifte Rechtecke, aus Harn sehr mannigfaltige dichroitische Formen[8]) (Hübscher Versuch: frischer Harn wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und über

---

[1]) Monatsh. f. Chemie. 12, 23.

[2]) Groth, Chem. Krystallogr. III. 576.

[3]) Behrens, org. T. IV. 9.

[4]) Liebig, Ann. d. Ch. 62, 301.

[5]) S. Beilstein I, 1190.

[6]) Groth, Chem. Krystallgr. III. 587.

[7]) Behrens org. T. IV. 19.

[8]) Vgl. z. B. Ultzmann-Hofmann, Atlas der Harnsedimente Wien 1872 od. Kratschmer-Senft, Wien und Leipzig 1909.

Nacht stehen gelassen). Die bekannte Murexidreaktion kann mit einem sehr kleinen Körnchen ausgeführt werden; man dampft mit Salpetersäure ab, räuchert mit Ammoniak und erhält kräftige Rotfärbung. Gelingt es zufällig, Krystalle von Murexid zu erhalten, so kann ihr Pleochroismus (gelb-rotviolett-schwarz) festgestellt werden[1].

Theobromin. a) Krystalle des rhombischen Systems[2], meist rechteckige, gestreifte Täfelchen, bei rascher Abscheidung auch wohl runde Körner; schwer in Wasser löslich, leichter in Chloroform. Es sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen als unscheinbares Pulver, welches aus heissem Wasser umkrystallisiert werden kann.

b) Silbernitrat bildet farblose Rechtecke mit einem Auslöschungswinkel von 20°; sie polarisieren kräftig und zeigen in der Längsrichtung Subtraktionsfarben[3].

c) Mit Goldchlorid erhält man eine in Nadeln krystallisierende Verbindung[4], welche sich von der im folgenden Absatz zu erwähnenden kaum unterscheidet.

Kaffein krystallisiert aus heissem Wasser in langen Nadeln; sie zeigen teils schiefe, teils gerade, teils gar keine Auslöschung (s. S. 39) und sind infolgedessen ziemlich leicht unter dem Mikroskop zu erkennen. Aus saurer Lösung fällt man es mittels Natriumacetat, durch Sublimation entstehen rhombische Krystalle[5], Anhauchen![6]. Mit Goldchlorid prachtvolle gelbe Spiesse[7].

Kaffein und Theobromin können durch Sublimation getrennt werden, da die hierzu erforderlichen Temperaturen um ca. 100° auseinander liegen[8].

XII. Kohlenhydrate[9].

a) Gruppenreaktionen.

1. Gährversuch. Man versetzt (Fig. 28) die Lösung *a*, welche nicht über 25% Zucker enthalten soll, mit Hefe, verschliesst

---

[1]) Behrens, Org. T. IV. 20.

[2]) Keller, Ann. d. Chemie 92 (1854) 73.

[3]) Behrens, org. T. IV. 13.

[4]) Molisch, Histochemie der pflanzlichen Genussmittel S. 23.

[5]) Kley, Ch. Zentralbl. 1901, II, 1275, Groth, Ch. Krystallogr. III, 592.

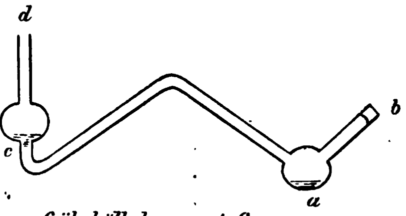
[6]) Behrens, org. T. IV. 14. Daselbst wird, offenbar irrtümlich, nur ein Auslöschungswinkel von 45° angegeben.

[7]) Molisch, l. c. S. 7.

[8]) Behrens, mikrochem. Technik S. 16, org. T. IV. S. 14.

[9]) S. auch Richters Referat S. 218, 369.

mit Vaselin *b* und lässt in dem Kölbchen, das einer Behrensschen Retorte[1]) nachgebildet ist, einige Stunden stehen. Die lebhafte Vermehrung der Hefezellen und die Gasentwicklung (Kohlensäure) werden sich leicht beobachten lassen. (In der Figur bedeutet *c* einen Tropfen Kalkwasser; bei *d* wird noch ein Natronkalkschutzrohr angesetzt.) Eventuell wird man einen Destillationsversuch und die Jodoformprobe anschliessen. Mit ganz kleinen Tropfen kann der Versuch auch wohl in der „feuchten Kammer" ausgeführt werden.



Gährkölbchen, nat Gr.

Fig. 28.

2. Reduktionswirkungen. Man versetzt im Spitzröhrchen mit Fehlingscher Lösung und erwärmt am Wasserbad.

3. Die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin wird am Objektträger studiert: man setzt Natriumacetat und nach einem Vorschlage von Senft[2]) etwas Glycerin zu und erwärmt am Wasserbad.

Oder man mischt einen Tropfen Phenylhydrazin mit zwei Tropfen Eisessig und kocht damit einige Milligramme des Zuckers. Die Osazonbildung geht so sehr rasch vor sich. Wenn man jetzt tropfenweise Wasser zusetzt, und zwar so lange, bis eben deutliche Trübung eintritt, so gibt ein Tropfen dieser Flüssigkeit am Objektträger in kurzer Zeit eine Krystallisation des Osazons. Die Methode rührt von de Graaff her und wird von Schoorl und Kalmthout empfohlen[3]).

4. Reaktion von H. Molisch. Man versetzt mit etwa dem zehnten Teil einer alkoholischen (ca. 15%igen) Lösung von α-Naphtol und dem gleichen bis doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht eine tief violette Färbung. (Bei der Untersuchung von Pflanzenteilen bringt Molisch auf das Präparat 1 Tropfen der alkoholischen Naphtollösung und dann 2—3 Tropfen Schwefelsäure. Nur bei Gegenwart von fertig gebildetem Zucker tritt die Reaktion sofort ein[4]).

---

[1]) Anleitung S. 140.

[2]) Wiener Akad.-Ber. 113 (1904) Abt. 1. S. 3. Senfts Verfahren bezieht sich auf Schnitte.

[3]) Berl. Ber. 39, 281 (1906).

[4]) Hans Meyer, Analyse usw. S. 716.

Übersicht dieser Reaktionen:

Zuckerart	1.	2.	3.	4.
d-Glukose	+	+	+	+
d-Mannose	+	+	+	+
d-Galactose	+	+		+
d-Fructose	+	+	+	+
Rohrzucker	+[1]	—	—	+
Milchzucker	—	+	+	+
Malzzucker.	+	+	+	+
Cellulose	—	—	—	
Stärke	—	—	—	
Gummi	—			
Dextrin	—	+		

5) Pentosen (aber auch Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren) geben mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Färbungen, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Furol oder Methylfurol. — Die rote Färbung geht beim Schütteln mit Amylalkohol in diesen über; Absorptionsband zwischen D und E[2]).

Über die Bestimmung des Drehungsvermögens vergl. S. 40.

b) Spezielle Reaktionen.

d-Glukose. a) Krystallisiert aus Methylalkohol in triklinen Zwillingen.

b) Erwärmen mit Pikrinsäure und Aceton gibt eine rote Färbung; Fructose und Milchzucker geben die Reaktion ebenfalls, nicht aber Rohrzucker.

c) Das Phenylglukosazon bildet gelbe, besenartig verzweigte Nadeln und schmilzt bei 204°. Das Diphenylhydrazon[3]) ist nach Stahel charakteristisch, es erlaubt die Auffindung von Glukose neben Fructose.

d) Glukose bräunt sich beim Erwärmen mit Kalilauge (im Spitzröhrchen).

d-Mannose ist durch ein schwerlösliches Hydrazon charakte-

---

[1]) Nach erfolgter Spaltung.

[2]) Über weitere Färbungsreaktionen vgl. H. Meyer, Analyse usw. 718.

[3]) Annalen d. Ch. 258, 245.

risiert[1]), das leicht am Objektträger dargestellt werden kann. Farblose Blätterbüschel, welche lebhaft polarisieren.

d-Fructose verhält sich wesentlich wie Glukose, ist aber kaum in Krystallen zu erhalten; über einen weiteren Unterschied siehe oben.

Rohrzucker. Den schon erwähnten Merkmalen ist noch hinzuzufügen, dass beim Erwärmen mit Lauge keine Bräunung erfolgt. — Für Milch- und Malzzucker sind ausser den angegebenen wohl keine besonderen Reaktionen bekannt, die sich für mikrochemische Versuche eignen würden.

Cellulose ist vor allem durch die Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Reagenzien ausgezeichnet. Zum mikrochemischen Nachweis eignen sich noch die folgenden Reaktionen[2]):

a) Konz. Schwefelsäure bewirkt erst Quellung, später vollständige Auflösung.

b) Schweizersches Reagens, d. h. eine Auflösung von Kupferhydroxyd in konz. Ammoniak löst ebenfalls vollständig. Man überzeuge sich von der Brauchbarkeit der Lösung durch einen Parallelversuch.

c) Chlorzinkjod färbt violett; man löst 25 Teile Chlorzink und 8 Teile Jodkalium in $8^1/_2$ Teilen Wasser, sättigt mit Jod und legt die zu prüfende Substanz ein. Andere Reagenzien, welche ebenfalls Jod und ein wasserentziehendes Mittel enthalten, wirken ähnlich.

Stärke ist durch die Gestalt der Körner und mittels der Jodreaktion leicht erkennbar. Eventuell kann noch das Verhalten zu verdünnten Säuren und Fermenten (Malzauszug, Speichel) herangezogen werden, wobei zunächst (die in Alkohol) unlöslichen Dextrine entstehen, von welchen einige bekanntlich durch Jod rot gefärbt werden.

---

2. Klasse: Isocyclische Verbindungen.

XIII. Benzolderivate. — Kohlenwasserstoffe.

Allgemeine Kennzeichen. a) Die Überführung in Nitrosubstitutionsprodukte wird im Spitzröhrchen vorgenommen. Man

---

1) Emil Fischer Berl. Ber. **23**, 2118.

2) Wesentlich nach Zimmermann, Botanische Mikrotechnik (Tübingen 1892) S. 136.

arbeitet unter möglichstem Anschluss an ein bewährtes Rezept. Um z. B. Benzol zu nitrieren, wird mit einem Gemisch von annähernd gleichen Volumteilen konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure behandelt, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird, event. nach vorangegangenem Zentrifugieren, mittels einer ausgezogenen Kapillare in ein zweites Spitzröhrchen übergeführt und daselbst am Wasserbad eingedampft. Das hinterbleibende Tröpfchen kann am Geruch erkannt oder zu Anilin reduziert und als solches nachgewiesen werden.

b) Die Sulfurierung geschieht durch Erhitzen in der zugegeschmolzenen Kapillare oder im Kügelchen (siehe c).

c) Die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen wird im einzelnen ebenfalls dem speziellen Fall angepasst werden müssen. Um keine Verluste zu erleiden, kann man in zugeschmolzenen Gefässen arbeiten; in den Fällen, wo Druck auftritt, wählt man sie nicht zu klein, z. B. sind Kügelchen geeignet, wie sie bei der Elementaranalyse (von Flüssigkeiten) Anwendung finden, nur kann man ihnen eine etwas grössere Wandstärke geben. Aus 1/2 mg Toluol oder Äthylbenzol wird man leicht eine schöne Krystallisation von Benzoesäure erhalten; das Erhitzen der Kügelchen geschieht in einem starkwandigen leeren Proberöhrchen, bis das Oxydationsgemisch (S. 127) die Farbe verändert[1].

Benzol und seine Homologen lösen Jod mit himbeerroter Farbe. Besondere mikrochemische Kennzeichen sind nicht bekannt.

XIV. Halogensubstitutionsprodukte der Benzolkohlenwasserstoffe.

Da bisher ebenfalls keine mikrochemischen Reaktionen angegeben worden sind, wird man sich dieselben für den speziellen Fall

[1] Ich glaube kaum, dass sich der Versuch „makrochemisch" so schnell und elegant ausführen lässt. Man nehme nicht zu wenig vom Oxydationsgemisch, sondern mindestens etwa das 25fache vom Volumen des Toluols. Will man den Versuch in der Vorlesung zeigen, so empfiehlt es sich, statt Toluol etwa p-Bromtoluol zu wählen, da die Benzoesäure kein schönes Projektionspräparat liefert. Wohl aber krystallisiert die p-Brombenzoesäure leicht in hübschen Nadelbüscheln aus. Wenn man die Kügelchen und das oben erwähnte „Schiessöfchen" vorbereitet, so nimmt der Versuch nur wenige Minuten in Anspruch. Recht bequem ist auch der Stählersche Aluminiumblock, den man auf etwas über 200° anheizt.

ausarbeiten müssen. Es sei namentlich auf die Oxydierbarkeit der im Kern substituierten Homologen des Benzols aufmerksam gemacht, wobei halogenisierte Benzoesäuren usw. entstehen.

Als eine besonders empfindliche Reaktion ist die Einwirkung des Benzotrichlorids $C_6H_5 . CCl_3$ auf aromatische Basen bei Gegenwart von Chlorzink zu erwähnen. Dabei reagieren die tertiären Basen, z. B. Dimethylanilin am leichtesten, die sekundären, z. B. Methylanilin schwerer und die primären, z. B. Anilin am schwersten. Im ersten Fall entsteht ein smaragdgrüner Farbstoff, im zweiten ein blaugrüner, im letzten ein violetter[1]. Zur Ausführung bringt man z. B. das Dimethylanilin in ein Spitzröhrchen, setzt ein Körnchen wasserfreies Chlorzink zu, erwärmt auf 100° und fügt endlich Benzotrichlorid hinzu; die Bildung des Malachitgrüns erfolgt in wenigen Augenblicken; es kann etwa zu einem Färbeversuch mit Schafwolle verwendet werden (Vorlesungsversuch).

XV. Nitrosubstitutionsprodukte der Benzolkohlenwasserstoffe.

Das gemeinsame Kennzeichen ist die Umwandelbarkeit in die Amidoverbindungen. Als Reduktionsmittel eignen sich Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure sowie Zinnchlorür und Salzsäure, ferner Zinkstaub und Essigsäure; auch die elektrolytische Reduktion ist anwendbar. Hat man fremde Stoffe in die Lösung gebracht, so ist sie zuerst alkalisch zu machen und hierauf mit Äther auszuschütteln. Über Dinitrobenzol vergl. O. Lehmann, Mol.-Phys. I. 203, 402; II. 542; für käufliches Dinitrotoluol hat Bolland die Brechungsindices zu 1,43 und 1,95 angegeben[2]. Die grosse Differenz ist bemerkenswert. Krystallformen siehe O. Lehmann, Mol.-Phys. II. 542. Behrens[3] reduziert mittels Natriumamalgam: Man bringt ein Klümpchen auf den Probetropfen, welches ihn völlig bedeckt, fügt zuerst ein wenig Alkohol, später Salzsäure in kleinen Portionen hinzu und erzielt in einigen Minuten die völlige Reduktion.

Spezielle Reaktionen sind nicht bekannt.

XVI. Aminoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

Für die Basen der aromatischen Reihe hat H. Behrens[4] eine Reihe von Reaktionen angegeben. Von dem in dieser Be-

[1] Beilsteins Handbuch II. 49.
[2] l. c.
[3] org. Teil I, S. 43.
[4] Z. anal. Chemie 43, S. 333 ff.

ziehung allgemein Wichtigen soll Folgendes hervorgehoben werden, wobei wir hinzufügen müssen, dass Vieles nicht bloss für die Basen der Benzolreihe, sondern auch für die der weiteren Reihen Geltung hat.

a) In einzelnen Fällen kann die Abscheidung der Basen in freiem Zustand zur Charakteristik dienen, z. B. bei p-Touidin[1]. Charakteristische Salze bilden namentlich:

b) Ferrocyanwasserstoff, zumal mit tertiären und quarternären Basen[2];

c) Wasserstoffplatinchlorid;

d) wenn die Mischung von salzsaurem Salz und Platinchlorid nicht krystallisiert, so hilft in sehr vielen Fällen der Zusatz von Jodnatrium, wodurch die intensiver gefärbten, schwerer löslichen und oft charakteristischen Jodoplatinate entstehen. Wir erwähnen hierzu: Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin-, Methyl- und Dimethylanilin, Diphenylamin, Acetanilid;

e) ähnlich kann Goldchlorid, eventuell nach Zusatz von Bromnatrium verwendet werden;

f) Schwefelsäure, zumal für p-Diamine;

g) Salpetersäure und Oxalsäure für Basen der Anilinreihe[3];

h) viele Basen bilden gut krystallisierende Quecksilberchloriddoppelverbindungen;

i) Kaliumwismutjodid;

k) in einzelnen Fällen können Chinone oder Chloranil angewendet werden, erstere z. B. bei Benzylamin, o-Phenylendiamin und p-Amidodimethylanilin, letzteres bei Anilin-, o- und p-Toluidin, m-Xylidin, Dimethylanilin;

l) Brenztraubensäure reagiert mit o-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, Diphenylhydrazin. (Vergl. S. 141.)

m) Über Anilinverbindungen von Kobalt-, Nickel-, Kupfersalzen u. a. siehe O. Lehmann, Mol.-Physik I. 516.

Die primären Basen sind noch durch die Carbylaminreaktion ausgezeichnet und durch die Fähigkeit, mit Schwefelkohlenstoff Senföle zu bilden (s. S. 129). Den sekundären und tertiären Basen kommen diese Reaktionen nicht zu. Salpetrige

---

[1] Behrens, org. T. III. S. 1.

[2] E. Fischer Ann. d. Ch. **190**, 184.

[3] O. Lehmann, Mol.-Phys. II. 542.

Säure liefert mit primären Basen in saurer Lösung Diazoverbindungen, mit den sekundären und tertiären Basen entstehen Nitrosamine, bezw. Nitrosoverbindungen. Viele Basen zeigen charakteristische Erscheinungen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. u. a. beim Zusammenbringen mit verdünnter Essigsäure und Bleisuperoxyd (Lauthsche Reaktion). Metaphosphorsäure fällt wässerige oder alkoholische Lösungen von primären Aminbasen und Diaminen der (aliphatischen und) aromatischen Reihe; Imid- und Nitrilbasen bilden hingegen lösliche Metaphosphate. Die Basen können auch in Äther gelöst und mit der konz. wässerigen Lösung der Säure geschüttelt werden. Ein Überschuss von Metaphosphorsäure ist zu vermeiden, da er die Niederschläge lösen kann [1]). — Durch eine Reihe schöner Reaktionen sind zumal die Diamine ausgezeichnet [2]).

Zur Trennung der Basen der aromatischen Reihe benützt Behrens Benzolsulfochlorid: Die Benzolsulfamide der primären Basen werden durch einen Überschuss von Natronlauge in Lösung gebracht (A), während sich die der sekundären und tertiären Basen als dickflüssige Masse abscheiden. Man löst sie in Benzol und schüttelt mittels verdünnter Salzsäure die tertiären Basen aus. Aus der Lösung A werden die Sulfamide mit Salzsäure gefällt und durch Schütteln mit Benzol gesammelt. Die Verseifung geschieht durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160°. Die Methode ist indes nicht ganz allgemein anwendbar, z. B. wird Diphenylamin von Benzolsulfochlorid nicht angegriffen [3]).

Besondere Reaktionen.

Anilin. a) Bildet ein farbloses Öl, welches einen charakteristischen Geruch besitzt und sich in 30 Teilen Wasser löst. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Das Jodoplatinat bildet schwarze Kryställchen und Sterne, erstere besitzen rechteckigen bis quadratischen Umriss.

c) Ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumbichromat erzeugen Blaufärbung.

---

[1]) Hans Meyer, Analyse usw. 771.

[2]) Vgl. Behrens, org. T. III. S. 12 ff. und Hans Meyer, Analyse usw. S. 804 ff.

[3]) Z. anal. Ch. 43, 333.

d) Ein Spänchen Fichtenholz (einige Zellen genügen) färbt sich gelb, wenn man es mit einer Lösung von Anilin in verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt. (Die Toluidine und viele andere Homologe geben die Reaktion ebenfalls.)

e) Bromwasser liefert einen rötlichweissen Niederschlag von Tribromanilin: feine, unter dem Mikroskop ungefärbte Nadeln; sie erscheinen in grösseren Dimensionen, wenn man ein Tröpfchen Alkohol zusetzt.

f) Jodjodkalium und Natriumsulfat geben „Anilinherapatit", bräunlichrote rhomboidale Tafeln ohne Dichroismus[1]). Die Reaktion kann auch so ausgeführt werden, dass man mit verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat verwandelt, die Krystalle mit Papier trocken saugt, Jodjodkaliumlösung hinzufügt und rasch beobachtet.

g) Über Umwandlung in Rosanilin s. u. S. 180.

Methylanilin bildet ein von dem Anilinsalz etwas verschiedenes Jodoplatinat[2]), zur sicheren Kennzeichnung dürfte wohl die Umwandlung in die Acetylverbindung (halbstündiges Erhitzen mit der doppelten Menge Eisessig) geeigneter sein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 101—102°.

Dimethylanilin. a) Scharf basisch riechendes Öl, schwer krystallisierende Salze liefernd. Das Jodoplatinat bildet schwarze rhomboidal umgrenzte Prismen.

b) Reaktion mit Benzotrichlorid siehe dieses (S. 155).

c) Reaktion mit Chloranil[3]): man mischt die beiden Stoffe unter Vermittlung von etwas Benzol als Lösungsmittel und erhält lange flachprismatische Krystalle von hervorragendem Pleochroismus, tiefblau-hellgrau. Dickere Individuen sind undurchsichtig[4]).

d) Diazobenzolsulfosäure bildet den bekannten Farbstoff „Methylorauge", in alkalischer Lösung gelb, in saurer rot, daraus in roten Nadeln und Blättchen krystallisierend. Durch Kochsalz leicht aussalzbar.

c) In 10%iger Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt

---

[1]) Behrens, Chem. Ztg. Rep. 1901, 114.

[2]) Behrens, org. T. III. 6, daselbst Abbildung.

[3]) Behrens, Z. anal. Chemie 43, 338.

[4]) Das Präparat wird (etwa zu Demonstrationen) stets frisch dargestellt. In „Wiesein", dem bekannten Klebmittel der Mikrotechnik (Bezugsquelle Th. Schröter, Leipzig-Connewitz) eingebettet, kann man es einige Tage lang aufbewahren.

gibt Dimethylanilin die Salzsäure-Verbindung des p-Nitrosodimethylanilins in hellgrünen pleochroitischen Nadeln.

Diphenylamin bildet angenehm blumenartig riechende Blätter, welche sich in Wasser nicht, leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien lösen. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Spuren von Nitraten (oder anderen Oxydationsmitteln) intensiv blau gefärbt. Die Empfindlichkeit und Sicherheit dieser Reaktionen machen weitere Angaben entbehrlich.

Acetanilid (Antifebrin) bildet rhombische Blätter, die aus heissem Wasser umkrystallisiert werden können. Häufig erhält man hierbei zuerst Tröpfchen, welche erst nach einer Weile erstarren. Identifizierung durch Verseifung mittels Lauge. Das Anilin wird abdestilliert und nach S. 157 nachgewiesen, die Essigsäure mittels Phosphorsäure ausgetrieben und im Destillat als Uranylnatriumsalz erkannt. Bei Krystallisation aus dem Schmelzfluss wird zunächst eine labile, anscheinend monokline Modifikation erhalten[1]).

Die Toluidine sind durch eine Reihe von Erkennungsformen ausgezeichnet, von welchen erwähnt werden könnten: Die Jodoplatinate von o- und p-Toluidin, das Oxalat des p-Toluidins, das Nitrat des o-Toluidins, ferner die Verbindungen der genannten Basen mit Chloranil[2]). — Kaliumbichromat und konzentrierte Schwefelsäure geben mit der Orthoverbindung eine blaue Färbung (wie Anilin), mit der Metaverbindung eine gelbbraune und mit der Paraverbindung eine gelbliche. Jodjodkalium und Schwefelsäure (oder Sulfate) liefern braune Tafeln von starkem Pleochroismus[3]) (vergl. Anilin).

Benzylamin gibt beim Zusammenbringen mit α-Naphtochinon (in Benzol oder Eisessig)[4]) mennigrote, nicht dichroitische Prismen und Schwalbenschwanzzwillinge, auch Nadelbüschel und Wetzsteine. Eine empfindliche und charakteristische Reaktion. Es ist nur zu beachten, dass das Auftreten der Krystalle oft eine Zeitlang auf sich warten lässt, weshalb sich Impfung mit der Vergleichsprobe empfiehlt.

---

[1]) O. Lehmann, Mol.-Physik I. 199, 626.

[2]) Behrens, org. Teil III. S. 1 ff., Z. anal. Ch. 43, 338.

[3]) Behrens, Chem. Ztg. Rep. 1901, 114.

[4]) Behrens, Z. anal. Chemie 43, 333.

XVII. Diazoverbindungen[1]).

Die Mikrochemie wird etwa die folgenden Reaktionen benutzen:

a) Umwandlung in Phenol durch Kochen mit Wasser. Im einfachsten Fall (Anilin — Diazobenzol — Phenol) wird der Nachweis mittels Brom (s. u.) angebracht sein.

b) Einwirkung eines teritiären Amins, z. B. Dimethylanilin liefert eine Amidoazoverbindung (Farbstoff), welche mittels Chlornatrium ausgesalzen und in saurem Bade zu Färbeversuchen (Schafwolle) verwendet werden kann.

c) Mit m-Diaminen erhält man ebenfalls Farbstoffe („Chrysoidine“).

d) Phenole, z. B. Resorcin, β-Naphtol u. a. bilden Oxyazoverbindungen, die gleichfalls Farbstoffe sind. Man „kuppelt“ in alkalischer Lösung, d. h. bei Gegenwart von Soda.

Anmerkung. Die Reaktionen b), c), d) können z. B. mit Diazobenzol(sulfat) oder besser mit p-Diazobenzolsulfosäure oder auch mit „R-Salz“ (Na-Salz der β-Naphtol-α-Disulfosäure) ausgeführt werden.

Hydrazine.

Die wesentlichsten Kennzeichen der Hydrazine sind das Reduktionsvermögen (alkalische Silberlösung) und die Fähigkeit, krystallisierende Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen, bzw. Kohlenhydraten zu bilden.

Phenylhydrazin. Farbloses, an der Luft braun werdendes Öl von schwachem, charakteristischem Geruch. In Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol usw.. Zu den Versuchen dient das salzsaure Salz.

a) Furfurol und Natriumacetat erzeugen erst eine milchige Trübung; bald bilden sich blätterige Krystalle von rechteckigem, sechseckigem oder unregelmässigem Umriss. Wegen der zarten Konturen empfiehlt sich beim Durchsuchen des Tropfens die Anwendung polarisierten Lichtes.

b) Chloralhydrat und Natriumacetat bilden farblose Nadeln, die sich nach einiger Zeit gelb und braun färben. Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung[2]).

c) Reaktion mit Brenztraubensäure s. S. 141.

---

[1]) Über Amidoazobenzol, S. O. Lehmann, Mol.-Physik, I. 305, 307, 359, II. 542.

[2]) Behrens, Z. anal. Ch. 43, 343.

XVIII. Sulfosäuren.

Benzolsulfosäure. Speziell mikrochemische Reaktionen sind nicht bekannt, doch wird angegeben[1]), dass eine Reihe von Salzen krystallisiere, z. B. das Bariumsalz in Blättchen oder Tafeln, das Zinksalz in sechsseitigen Tafeln, das charakteristische Kupfersalz in hellblauen Tafeln. Für

Sulfanilsäure, p-Amidobenzolsulfosäure und

Diazobenzolsulfosäure gilt Ähnliches; dio erstere ist durch Diazotieren in letztere überzuführen.

XIX. Phenole[2]).

Allgemeine Kennzeichen.

a) Die Phenole sind unzersetzt flüchtig.

b) Sie reagieren neutral, lösen sich leicht in Laugen und werden aus diesen Lösungen event. durch Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat ausgeschieden.

c) Mit Chinonen entstehen Additionsprodukte (Chinhydrone), welche häufig charakteristisch gefärbt und von auffallendem Pleochroismus sind.

d) Mit Diazobenzolsulfosäure entstehen Oxyazokörper, s. o.

Gruppenkennzeichen.

a) Viele Phenole, zumal die mehrwertigen, sind kräftige Reduktionsmittel. Um dies im gegebenen Fall festzustellen, benützt man das schon erwähnte Gemisch von Chinolin, verdünnter Salzsäure und Ferricyankalium, welches Kuboide und Kreuze von ferrocyanwasserstoffsaurem Chinolin abscheidet (s. S. 131), wenn man z. B. Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin oder Orcin hinzubringt. Soll in alkalischer Lösung geprüft werden, so benützt Behrens ein Gemisch von Soda und Chlorsilber, wobei sich letzteres rostrot färbt.

b) Eisenchlorid[3]) gibt mit zahlreichen Phenolen Farbreaktionen z. B. mit Phenol (violett), p-Kresol (blau), Brenzkatechin (grün), Resorcin (dunkelviolett), Hydrochinon (blau, vorübergehend), Pyrogallol (braun, nach Sodazusatz rotviolett), Phloroglucin (violblau).

---

[1]) S. Beilsteins Handbuch II. 112.

[2]) Vgl. Behrens, Z. anal. Chemie 42, 141.

[3]) Vgl. H. Meyer, Analyse etc. S. 463.

c) Bleiacetat fällt Brenzkatechin und Pyrogallol weiss. Auch konzentrierte Lösungen von Hydrochinon werden nach einer Weile gefällt, ebenso solche von Phloroglucin und Orcin.

d) Calciumhydroxyd fällt Brenzkatechin, Pyrogallol, Guajacol und Phloroglucin. Die Niederschläge sind häufig krystallinisch, z. B. bei Brenzkatechin (farblose Spiesse, zu Sternen gruppiert).

e) Brom fällt ausser gewöhnlichem Phenol namentlich die m-Dioxybenzole.

f) Reaktion von C. Liebermann[1]): Mit salpetriger Säure und wasserentziehenden Mitteln bilden die einwertigen Phenole mit nicht substituierter Parastellung und die mehrwertigen Phenole der Metareihe schön gefärbte Farbstoffe (Dichroine), die oft Fluorescenz und Dichroismus zeigen. Man löst Kaliumnitrit unter Schütteln in der 20fachen Menge konz. Schwefelsäure auf und bringt die Substanz in wässeriger oder konz. schwefelsaurer Lösung mit dem vierfachen Volumen des Reagenzes zusammen. Durch vorsichtiges Eingiessen in Wasser kann man den Farbstoff fällen und hierauf in schwach essigsaurer, verdünnt alkoholischer Lösung zu einem Färbeversuch verwenden (Seide). Thiophen gibt eine ähnliche Reaktion.

Über Trennung von Phenolen vergl. Behrens l. c.

Einzelreaktionen[2]).

Einwertige Phenole und deren Derivate.

Phenol. a) Bromwasser oder Bromdämpfe fällen weisses Tribromphenolbrom. Feine Nadeln, oft büschelig gruppiert; bei der Einwirkung von Bromdampf bilden sie ein zusammenhängendes Häutchen, welches sich mit einiger Vorsicht[3]) leicht auswaschen lässt. Natriumamalgam regeneriert Phenol.

b) Millons Reagens[4]) gibt beim Kochen einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit intensiv roter Farbe löst.

---

[1]) Vgl. H. Meyer, Analyse usw. S. 466.

[2]) Über eine Reihe von Farbenreaktionen für einige Phenole, arom. Säuren, Aldehyde, Traubenzucker, Pyrrol und Anilin vergl. Crato, Z. f. w. Mikroskopie XI, 110.

[3]) Über anzuwendende Massregeln vergl. Behrens, mikrochem. Technik S. 37.

[4]) Eine Lösung von Mercurinitrat, welche salpetrige Säure enthält; zur Darstellung kann man z. B. 1 Raumteil Quecksilber in 9 Raumteilen konz. Salpetersäure (1,52) auflösen und mit dem gleichen Volumen Wasser ver-

Beide Reaktionen sind sehr empfindlich, jedoch nur bedingungsweise charakteristisch. So werden durch Brom auch gefällt: Kresol, Thymol und Guajacol und die Färbung mit Millons Reagens tritt ein bei m- und p-Kresol und bei zahlreichen Phenolderivaten, z. B. bei Tyrosin.

c) Ein mit Salzsäure befeuchtetes Spänchen Fichtenholz färbt sich mit Phenol grünblau.

Über zahlreiche weitere Phenolreaktionen, welche zum Teil auch sehr empfindlich sind, vergl. H. Meyer, Analyse usw. S. 462 ff.

Anisol und Phenetol sind etwas leichter flüchtig als Phenol (Siedepunkte 152, 172 bezw. 183°) und in Wasser weniger löslich. Liegt eine Emulsion vor, in welcher man ihre Anwesenheit vermutet, so schüttelt man mit Benzol aus und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme: Anisol wird violett gefärbt, Phenetol erst blaugrün, dann blau[1]).

Pikrinsäure, symm. Trinitrophenol. a) Hellgelbe Blätter aus Wasser, rhombische Säulen aus Äther von intensiv bitterem Geschmack. Brechungsindices: 1,56, 1,75, 1,95[2]); die grossen Unterschiede sind bemerkenswert. Hemimorph[3]). Färbt Wolle und Seide rein gelb, die Fasern schmecken, in nicht zu kleiner Menge angewandt, ebenfalls deutlich bitter.

Beim Erhitzen mit Wasser verflüssigt sich reine Pikrinsäure nicht. Verzischt beim Erhitzen für sich, einzelne Salze verpuffen lebhaft, z. B. namentlich Bariumpikrat.

b) Unter den schwerlöslichen Metallsalzen erwähnen wir die Kaliumverbindung[4]), Behrens empfiehlt auch noch das Ammon- und das Thallosalz[5]).

c) Von weiteren mehr oder weniger charakteristischen Pikraten erwähnen wir das Guanidin- (S. 149), das Methylaminsalz (S. 130) und etwa noch die sehr schwer lösliche Acridinverbindung (S. 192).

---

dünnen. (Vgl. Nickel, Farbenreaktionen. Berlin 1890.) Wenn das Reagens beim Aufbewahren seine Brauchbarkeit verliert, kann es durch Zusatz von etwas Kaliumnitrit wieder aufgefrischt werden. Krasser, Sitz.-Ber. d. Wien. Akademie d. W. 1886, 94 (math. naturw. Kl.) I. 118.

[1]) Behrens, Z. anal. Ch. 42, 149.

[2]) Bolland l. c.

[3]) O. Lehmann, Mol.-Phys. I. 296, 340.

[4]) Haushofer, M. R. S. 58.

[5]) org. T. I. 38.

p-Kresol. Brom fällt Tröpfchen des Bromderivats, welche schwer krystallisieren, durch Einwirkung von Salpetersäure kann man rote Körner der Dinitroverbindung erhalten [1].

Thymol [2]) krystallisiert in Rauten, deren spitzer Winkel 81° misst, aber auch in Prismen. Brechungsindices: 1,52, 1,54 [3]. Überschmelzungserscheinungen sind häufig, namentlich in nicht reinen Lösungen. Als schöne Reaktion empfiehlt Behrens [4] die Überführung in Thymochinon bezw. in die Verbindung desselben mit Hydrochinon: man oxydiert mit Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäure und schüttelt die erwärmte Lösung mit Benzol aus; die benzolische Lösung wird mit alkoholischer Hydrochinonlösung zusammenkrystallisieren gelassen. Es hinterbleiben trapezförmige und rechteckige Tafeln von schönem Pleochroismus (blassgelb-dunkelrot). Erwärmen einer wässerigen Thymollösung mit 1/2 Vol. Eisessig und 1 Vol. konz. Schwefelsäure erzeugt rotviolette Färbung (Robbert) [5].

Mehrwertige Phenole.

Brenzkatechin krystallisiert in kurzen, farblosen, rhombischen Prismen und Rauten, welche in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Sublimiert leicht; reduziert Silbernitrat in der Kälte. Über weiteres Verhalten siehe oben.

Resorcin bildet Stäbchen mit gerader Auslöschung [6]; Brechungsindices 1,62 und 1,60. Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 200° (event. unter Zusatz von etwas Chlorzink) [7] erhält man Resorcinphtalein (Fluorescein), das bekanntlich in alkalischer Lösung intensiv gelbgrün fluoresciert und infolgedessen — namentlich bei Zuhilfenahme des Ultramikroskops — den Nachweis von sehr kleinen Mengen erlaubt [8]. (Benzo-) Chinon (mit Benzol und etwas Alkohol) liefert ein Chinhydron, das recht-

---

[1] Behrens, Z. anal. Ch. 42, 150.

[2] Behrens, org. Teil I. 19.

[3] Bolland l. c.

[4] Z. anal. Chemie 42, 151.

[5] Beilsteins Handbuch II. 769.

[6] Nach Bolland l. c. Die gegenteilige Angabe von Behrens (org. T. I, S. 20) dürfte auf einem Versehen beruhen, da die Krystalle nach Groth rhombisch sind, ich habe ebenfalls stets gerade Auslöschung beobachtet. S. auch O. Lehmann, Mol.-Physik I. 298, 307, 340, 391, 682; II. 542.

[7] Hans Meyer Analyse usw. S. 605.

[8] Vgl. Fussnote auf S. 27.

winkelige Tafeln bildet und kräftigen Pleochroismus (gelb-rot) zeigt[1]).

Hydrochinon. Lange hexagonale Stäbchen (mit gerader Auslöschung) oder monokline Blättchen. Sublimiert in einer labilen Modifikation, welche dünne Blättchen mit einem spitzen Winkel von 42° bildet. Aus Wasser erhält man die stabile Modifikation in Nadeln[2]). Charakteristisch ist die Überführung in Chinhydrone, die durch Zusatz von Chinon, Alkohol und Benzol leicht gelingt; ihr Pleochroismus lässt sich wie folgt angeben: Benzochinon: braunschwarz, α-Naphtochinon: blassgelb-rot[1]). Oxydationsmittel liefern je nach dem Grade der Einwirkung entweder Chinhydron oder Chinon.

Pyrogallol. Feine Blättchen, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Brechungsindices 1,72 und 1,49[3]). Die alkalische Lösung bräunt sich sehr schnell unter Absorption von Sauerstoff. Die wässerige Lösung wird durch oxydierten Eisenvitriol blauschwarz, durch Jod purpurrot gefärbt. Das Chinhydron mit Benzochinon bildet kleine Stäbchen, Pleochroismus schwarzgelb[4]).

Phloroglucin färbt ein mit Salzsäure benetztes Fichtenspänchen intensiv violett. Durch gelindes Erwärmen kann man die Reaktion sehr beschleunigen (Behrens); sie ist charakteristisch und empfindlich und lässt weitere Reaktionen, z. B. die Bildung schöner Chinhydrone entbehrlich erscheinen[5]). Die botanische Mikrochemie benützt eine Lösung von Vanillin, absoluten Alkohol, Wasser und konz. Salzsäure (0,005 g : 0,5 g : 0,5 cm^3 : 3,0 cm^3); man erhält damit eine hellrote, später violett werdende Färbung[6]).

Anhang: Chinone.

(Para-)Chinon. a) Bildet gelbe, meist kleine Stäbchen, welche sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen und einen charakteristischen, kratzenden Geruch besitzen. Mit

---

[1]) Die Reaktionen gelten nur für die reinen Präparate. Ein Gemisch von Hydrochinon und Resorcin gibt mit Benzochinon blaue Krystalle. Behrens' org. T. I. 37; ferner Z. anal. Ch. 42, 147.

[2]) Groth, Z. f. Krystallogr. 1, 44, 127.

[3]) Bolland, l. c.

[4]) Behrens l. c.

[5]) Behrens, org. T. I. 26.

[6]) Lindt, s. Zimmermann, Mikrotechnik 82 u. Richters Referat S. 225.

Wasserdämpfen leicht flüchtig, sublimierbar, färbt die Haut gelbbraun.

b) Zu weiterer Charakteristik dienen die im vorigen Abschnitt besprochenen Chinhydrone, von welchen die mit Pyrogallol-, Resorcin (und β-Naphtol) entstehenden von Behrens besonders empfohlen werden. Ebenso bildet salzsaures o-Phenylendiamin eine in schiefwinkligen Prismen krystallisierende Verbindung mit deutlichem Pleochroismus (rotbraun - schwarzbraun). Bei Ausführung der Reaktion arbeite man in wässeriger Lösung und setze ein Körnchen Natriumacetat zu, um die frei werdende Salzsäure abzustumpfen[1]). Reduktionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff liefern je nach der Menge Hydrochinon oder Chinhydron.

Chloranil, Tetrachlorchinon. Gelbe Rauten und Täfelchen von kräftiger Polarisation. Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Äther oder Benzol. Sublimiert ohne zu schmelzen. Kalilauge löst es mit Purpurfarbe und bildet das Salz $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$, welches in pleochroitischen Nadeln krystallisiert. Charakteristisch ist die Reaktion mit Dimethylanilin (siehe S. 158[2]).

XX. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone[3]).

Alkohole.

Benzylalkohol ist durch Umwandlung in Aldehyd und Säure zu charakterisieren. Man verwendet das S. 127 angegebene Oxydationsgemisch.

Aldehyde.

Die allgemeinen Kennzeichen decken sich wesentlich mit den in der Fettreihe angegebenen (vergl. S. 131). Zu bemerken ist, dass Krystallfällungen in der aromatischen Reihe im allgemeinen leichter eintreten. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die aromatischen Aldehyde nitriert werden können; man benutzt Salpetersäure vom sp. G. 1,5 (Benzaldehyd, Zimtaldehyd), seltener solche von 1,2 (Vanillin). p-Nitrophenylhydrazin ist auch in der aromatischen Reihe ein vorzügliches Reagens.

---

[1]) Behrens, Z. anal. Chemie, 43, 341.

[2]) Daselbst S. 338.

[3]) Vgl. Behrens, Chem. Ztg. **1902**, 1125, 1152, **1903**, 1105.

Benzaldehyd. a) Farbloses Öl von angenehmem Bittermandelgeruch. In 300 T. Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

b) Das Phenylhydrazon ist aus wässerig-alkoholischer Lösung zu erhalten und bildet gelbe Nadeln und schmale, längliche Blättchen, welche unter 34° auslöschen.

c) Semikarbazid gibt farblose, schiefwinkelige Stäbchen, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung zeigen. Vgl. S. 133.

d) Beim Erhitzen mit wasserfreiem Chlorzink und Dimethylanilin auf 100° findet Kondensation zu Leukomalachitgrün statt; dasselbe wird erkannt, indem man mit verdünnter Salzsäure aufnimmt und mit einer Spur Bleisuperoxyd zu Malachitgrün oxydiert.

e) Chromsäuremischung, im Überschuss und in der Wärme angewandt, liefert selbstverständlich Benzoesäure (s. d.).

Ketone

unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, dass sie (wie schon S. 131 angegeben) alkalische Silberlösung usw. nicht reduzieren.

Acetophenon. a) Farblose Krystallblätter, die bei Sommerwärme schmelzen und dann leicht flüssig bleiben. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, von angenehmem Geruch.

b) Bromsalzsäure erzeugt farblose Nadeln und Sterne.

c) Pikrinsäure liefert eine gut krystallisierende Verbindung. Man bringt das Reagens in Substanz in den zu prüfenden Tropfen und erhält in wenigen Minuten kurze Prismen mit dachförmigen Endflächen. Schiefe Auslöschung. Unter dem Mikroskop farblos, in grösseren Mengen hell gelbgrün.

d) Das Semicarbazon bildet Nadeln, das Hydrazon Weidenblätter. Da das letztere mitunter schwer krystallisiert, verfährt man etwa folgendermassen: Die Substanz wird in 50%iger Essigsäure gelöst und Phenylhydrazin (Base) hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Acetophenon wird sofort oder nach einer Weile eine Tröpfchenfällung entstehen. Man mischt nun daneben Acetophenon mit Phenylhydrazin und Essigsäure, dampft zur Trockene ab und reibt den Rückstand mit einem Glasstäbchen, bis er trüb wird, d. h. krystallisiert. Mit dieser Probe wird die andere geimpft, worauf sich (Mikroskop) die Tröpfchen in die Krystalle verwandeln.

e) Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu einem Gemisch von Benzoesäure und Benzoylameisensäure[1]).

Oxyaldehyd.

Vanillin[2]) bildet farblose monokline Prismen, wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Benzol. Sublimiert leicht. Von sehr charakteristischem Geruch. Eisenchlorid gibt eine blaue Färbung; erwärmt man das Gemisch, so entstehen farblose Nadeln und Sterne von Dehydrovanillin, das sich aber oft erst nach langer Zeit abscheidet, da es gerne übersättigte Lösungen bildet[3]). Das Vanillin ist durch viele Färbungsreaktionen ausgezeichnet. Molisch bevorzugt eine 4%ige Lösung von Orcin[4]); benetzt man Vanillin damit und fügt konz. Schwefelsäure zu, so entsteht eine lebhafte Rotfärbung. Reagiert sauer, zerlegt Carbonate. — Das Semicarbazon krystallisiert leicht.

XXI. Aromatische Säuren und ihre Derivate.

Die aromatischen Säuren bieten bei ihrem eminenten Krystallisationsvermögen eine Reihe schöner Merkmale für die Mikrochemie, viele können z. B. sublimiert werden. Sind die so erhaltenen Krystalle unscheinbar, so gewinnen sie oft beim Anhauchen oder Umkrystallisieren aus heissem Wasser. Durch starke Säuren abgeschieden, erleiden sie mitunter nach kurzer Zeit charakteristische Umwandlungen (Salicylsäure, Protocatechusäure). Von den zur Kennzeichnung benutzten Verbindungen stehen die Silbersalze oben an, wir erwähnen die der Benzoe-, Anthranil-, Hippur-, Phtal- und Cinchoninsäure. Als Neutralisationsmittel kann Natriumacetat gute Dienste leisten. Auch Doppelsalze werden verwendet, wie nikotinsaures Silbermagnesium, chinolinsaures Silbercalcium, carbocinchomeronsaures Silbermagnesium. Charakteristische Kupfersalze liefern u. a. Anthranil-, Picolin-, Chinolin- und Cinchoninsäure.

Krystallisierte Thallosalze erhielt Behrens bei Cumar-, Terephtal-, Pyromellith-, Mellith- und Pyridinpentacarbonsäure, wovon sich die letztere wieder besonders geeignet zur Bildung von Doppelverbindungen erwies.

---

[1]) Behrens l. c.

[2]) Behrens, Chem. Ztg. 1902, 1127.

[3]) Behrens, Mikrochem. Technik S. 34.

[4]) Zimmermann, Mikrotechnik 84.

Bei den Säuren, welche auch basische Eigenschaften zeigen, leisten die Chlor- und Jodplatinate gute Dienste, daneben auch Quecksilber- und Goldverbindungen.

Benzoesäure. a) Bildet, mittels Mineralsäuren aus den Salzen abgeschieden, dünne, rektanguläre oder quadratische Täfelchen, welche dem monoklinen System angehören. Oft erscheinen diagonal verlaufende Rippen, auch feder- und sternförmige Gebilde kommen vor. Sie löschen, flach am Objektträger liegend, in keiner Richtung völlig aus[1]. Brechungsindices: 1,62 und 1,645[2]. Das Sublimat bildet gefiederte Büschel. Benzoesäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und erteilt ihnen einen eigentümlichen, kratzenden Geruch. Dünne Beschläge verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden[3].

b) Silberbenzoat entsteht in den Lösungen der freien Säure auf Zusatz von Silbernitrat und Natriumacetat. Vorwiegend kurze Nadeln. Aus ammoniakalischer Lösung erhält man farblose Blätter und Grashalme, auch feine Haare, welche aus heissem Wasser umkrystallisiert werden können[4].

Benzoesäureanhydrid sublimiert leicht; das unscheinbare Sublimat bildet bei längerem Kochen mit Wasser Benzoesäure. Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink liefert Malachitgrün.

Benzamid krystallisiert aus heissem Wasser leicht in sehr dünnen, rechteckig umgrenzten Blättern, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung zeigen. Von den Reaktionen des Benzamids sind gewiss viele zum mikrochemischen Nachweis geeignet. Kocht man z. B. mit gelbem Quecksilberoxyd, so entstehen die Nadeln der Dessaignesschen Verbindung $(C_7H_6NO)_2Hg$.

Hippursäure[5] bildet farblose rhombische Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind; Brechungsindices 1,60, 1,67[6]. Löslich in Essigäther. Aus den Salzen wird sie mittels Chlorwasserstoff abgeschieden. Bei raschem Arbeiten kann sie auch sublimiert werden. Die Formen sind mannig-

---

1) Haushofer, mikroskop. Reaktion S. 71.
2) Bolland l. c.
3) Nestler, Z. f. w. Mikroskopie XXVI, 151.
4) Haushofer S. 72, Behrens, org. T. IV. 72.
5) Behrens, org. T. IV. S. 78.
6) Bolland l. c.

faltig, am häufigsten erscheinen (aus heissem Wasser) lange Leisten mit einem spitzen Winkel von 57°. Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung. Das Silbersalz, aus Säure, Silbernitrat und Ammoniak zu erhalten, bildet haarfeine, oft zu Büscheln gruppierte Nadeln. Das Brucinsalz bildet sechsseitige Blätter (aus Wasser), das Chininsalz kugelige Aggregate[1]).

Anthranilsäure ist durch ihre Sublimierbarkeit, ferner durch ein gut krystallisierendes Silber- und Kupfersalz ausgezeichnet[2]).

Zimtsäure. Krystallisiert in monoklinen Prismen, welche sich in heissem Wasser, in Alkohol und in Äther lösen. Das unscheinbare Sublimat ist aus heissem Wasser umzukrystallisieren. Man erhält gegabelte Blättchen und kleine Rechtecke[3]). Aus der geschmolzenen Säure erhielt O. Lehmann[4]) zunächst eine labile Nadelform, welche sich bald in die stabile Blätterform verwandelte. Löst man Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff und fügt Brom hinzu, so krystallisiert das „Dibromid“ aus: prachtvolle Blätterbüschel, die Individuen meist von rhomboidalem Umriss mit schiefer Auslöschung und einem spitzen Winkel von ca. 27°. Der Versuch wird in einer zugeschmolzenen Kapillare oder im verkorkten Spitzröhrchen ausgeführt.

o-Nitrozimtsäure bildet feine Nadeln, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol. Sublimierbar[5]). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Stehen oder gelindem Erwärmen blau. Die Säure kann mittels Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung durch Erwärmen am Wasserbad zu o-Amidozimtsäure reduziert werden. Man zentrifugiert, zieht mittels einer kapillaren Pipette ab, säuert an und versetzt mit einem Überschuss von Alkohol: prachtvoll blaugrüne Fluorescenz.

Salicylsäure. a) Farblose Nadeln, schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform. Brechungsindices: 1,55, 1,75. Schiefe

---

[1]) Emil Fischer, Berl. Ber. **32**, 2470.

[2]) Behrens, org. T. IV. 74; über das Bariumsalz s. Haushofer Z. f. Krystallogr. **1**, 503.

[3]) Behrens, org. T. IV. 92.

[4]) Mol.-Physik I. 208, 277.

[5]) Behrens, org. T. IV. S. 93.

Auslöschung (28°)[1]. Aus der konzentrierten, weingeistigen Lösung mittels Wasser fällbar. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen zu einem ziemlich charakteristischen Beschlag. Aus den Salzen durch stärkere Säuren, z. B. Essigsäure abgeschieden, bildet sie in der Regel zuerst Nadelbüschel, welche nach kurzer Zeit in charakteristischer Weise in kurze dicke Prismen übergehen[2].

b) Erhitzen mit Natronkalk liefert Phenol.

c) Eisenchlorid gibt eine violette Lösung; die Reaktion erfordert die Abwesenheit von stärkeren Säuren; Salicylate liefern die Färbung ebenfalls, man hat also bei vorsichtigem Neutralisieren sauerer Lösungen genügenden Spielraum[2].

Paraoxybenzoesäure bildet monokline Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, sie ist event. durch das Eintreten der Reaktion b und das Ausbleiben von c zu erkennen. Unlöslich in Chloroform.

Tyrosin. a) Bildet asbestartige Nadeln, welche oft zu Büscheln vereinigt sind, gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen; zum Umkrystallisieren dient heisses Wasser; in Alkohol und Äther schwer, in Ammoniak und Salzsäure ziemlich leicht löslich. Linksdrehend ($[\alpha]_D = -8^0$ bis -9^0).

b) Mit einer möglichst neutralen Lösung von Mercurinitrat entsteht beim Kochen ein gelblich-weisser Niederschlag; wird zu demselben tropfenweise eine Mischung von 20 cm^3 Wasser mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure gebracht und nach Zusatz eines jeden Tropfens aufgekocht, so färbt sich der Niederschlag dunkelrot. (R. Hoffmann, L. Meyer[3]). Er ist im auffallenden Licht zu prüfen. Dieselbe Reaktion erhält man unmittelbar bei Anwendung von Millonschem Reagens.

c) Bringt man 3—5 Tropfen einer Lösung von 5 cm^3 Acetaldehyd in 10 cm^3 Alkohol zu 2 cm^3 Schwefelsäure und gibt dazu 1—2 Tropfen Tyrosinlösung, so entsteht Johannisbeerfärbung (Denigès[4]); $^1/_{100}$ mgr ist so nachweisbar.

d) Abdampfen mit Salpetersäure erzeugt einen gelben Fleck, der sich mit Natronlauge rotgelb färbt (Leitgeb[5]).

---

[1] Bolland l. c.

[2] Behrens, org. T. IV. 80. Über den Einfluss von Lösungsmittel und von dritten Stoffen auf die Eisenreaktion vgl. Beilstein, Erg.-Bd. II. 885.

[3] Annal. d. Ch. 87, 124; 132, 157; S. auch Richters Referat S. 228.

[4] Beilstein, Ergänzungsbd. II, 929.

[5] Zimmermann, Mikrotechnik 83.

Mandelsäure. a) Grosse rhombische Krystalle, in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Aus mikrochemischen Proben wird man teils Täfelchen von quadratischem Umriss, welche diagonal auslöschen, erhalten, teils kugelige Aggregate. Beim Erstarren der geschmolzenen Säure erhielt O. Lehmann[1]) rhombisch umgrenzte Blättchen, welche bei fortschreitender Abkühlung schöne Sphärolithen bildeten. Bei darauffolgendem Erwärmen erschien die stabile Modifikation in Nadeln und zehrte die ersterwähnte Form auf.

b) Löst man in Ammoniak, vertreibt den Überschuss durch Erwärmen und setzt ein Körnchen Silbernitrat zu, so entstehen lanzettartige Blätter, welche das Reagens stachelig umgeben und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen.

Protokatechusäure[2]). a) Farblose, glänzende Blättchen, welche sich beim Aufbewahren bräunen; leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther. Sublimate sind mit Wasser zu erwärmen. Wird die Lösung eines Salzes mit einer stärkeren Säure versetzt, so erhält man eine Abscheidung von Nadeln mit annähernd gerader Endfläche; dieselben verwandeln sich nach einiger Zeit in ziemlich charakteristischer Weise in Tafeln oder andere Nadeln[3]). Erstere besitzen nach Behrens einen spitzen Winkel von 70° und einen Auslöschungswinkel von 37°, letztere nach O. Lehmann eine Endfläche, die mit der Nadelkante einen Winkel von 55° einschliesst.

b) Eisenchlorid gibt mit der freien Säure eine dunkelgrüne Färbung; durch vorsichtigen Zusatz von alkalischen Mitteln (Behrens empfiehlt Stäubchen von Ätzkalk) geht die Farbe in rot und blau über.

c) Beim Umkrystallisieren aus einer Lösung von Methylenblau erscheint die Protokatechusäure in pleochroitischen Krystallen (farblos-blau; vergl. S. 124, O. Lehmann).

Gallussäure. a) feine, seidenglänzende Nadeln oder trikline Säulen, häufig zu Büscheln gruppiert, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, schwer in Äther. Brechungsindices 1,49, 1,69[4]).

---

1) Mol.-Physik I 207, 287.
2) Behrens, org. T. IV. 84.
3) Lehmann, Mol.-Phys. I. 73.
4) Bolland, l. c.

b) Oxydiert sich leicht und reduziert z. B. ein Gemisch von Eisenchlorid und rotem Blutlaugensalz. Beim Erhitzen sublimiert teils unzersetzte Gallussäure, teils findet Zerfall in Kohlendioxyd und Pyrogallol statt. Die Spaltung ist vollständig, wenn man ein Gemisch mit Natronkalk anwendet. Leim fällt nicht (Unterschied von Gerbsäure). Eisenchlorid bildet einen blauschwarzen, nicht krystallinischen Niederschlag, der sich im überschüssigen Reagens mit grüner Farbe löst.

c) Das Blei- und das Silbersalz können aus essigsaurer Lösung in Krystallen erhalten werden. Ersteres in gelben Kügelchen, letzteres nach Zusatz von Natriumacetat in Nadelbüscheln[1]).

Tannin, Gallusgerbsäure bildet eine farblose, amorphe meist schuppige Masse, welche sich in Wasser leicht, kaum in Alkohol und Äther löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Gallussäure. Behrens[2]) benutzt ein Gemisch von Salzsäure und Wasser (2 : 1), schliesst in ein Röhrchen ein und erhitzt eine Stunde auf 100° oder 10 Minuten auf 110°. Beim trockenen Erhitzen erhält man ein Sublimat, das wesentlich aus Pyrogollol besteht.

Eisenchlorid fällt dunkelblau, Leimlösung bringt einen schmutzig weissen Niederschlag hervor. Über weitere, zumal botan.-chemische Reaktionen vergl. Zimmermann: Mikrotechnik S. 111 ff.; ferner Richters Referat S. 237.

Cumarin. a) Wird in schönen Krystallen erhalten, wenn man es in Natronlauge löst und mit Essigsäure[3]) fällt. Zuerst bilden sich lange Spiesse, später quergestreifte Prismen, welche in der Längsrichtung Subtraktionsfarbe, weiters einen Auslöschungswinkel von 10° aufweisen. Sublimierbar (Nestler[4]). Von charakteristischem Heugeruch.

b) Erhitzen mit alkoholischer Lauge liefert cumarsaures Salz, erkennbar an der gelben Farbe der Lösung und an deren maigrünen Fluorescenz. Man bringt die Probe z. B. ins Spitzröhrchen, fügt eine Spur Ätznatron und einen Tropfen Weingeist hinzu, verschliesst mit einem Kork und erhitzt ein bis zwei Minuten im siedenden Wasserbad. Sehr empfindlich. Durch Zusatz von Thallo-

[1]) Behrens, org. T. IV. S. 86.
[2]) Behrens, org. T. IV. 88.
[3]) Behrens, org. T. IV. 94.
[4]) Richters Referat S. 241.

nitrat und Essigsäure erhielt Behrens ein in Kreuzen krystallisierendes Salz, dessen Individuen etwa an Türkensäbel erinnern. — Die Cumarsäurekrystalle zeigen nach Bolland[1]) gerade Auslöschung und die Brechungsindices 1,56 und 1,95.

o-Phtalsäure. a) Rhombische Krystalle, häufig von rechteckigem Umriss, welche sich in kaltem Wasser wenig lösen, leicht in heissem, ebenso in Alkohol und Äther. Unlöslich in Chloroform (Unterschied von Benzoesäure). Beim Sublimationsversuch erhält man in der Regel zweierlei Krystalle, nämlich winzige Prismen (Phtalsäure?) und das Anhydrid (s. u.). Über das Verhalten der geschmolzenen Säure beim Abkühlen und über Krystallisation aus Terpentinöl u. a. siehe O. Lehmann, Mol.-Physik, I. 203, 303, 308, 340.

b) Glühen mit überschüssigem Kalk liefert Benzol.

c) Beim Umkrystallisieren aus Methylorangelösung erscheinen pleochroitische (blassrot-dunkelrot) Formen (O. Lehmann, vergl. S. 124).

d) Von den Salzen der Phtalsäure ist zunächst die Zinkthalliumverbindung charakteristisch (s. S. 101).

e) Weiters liefert Behandlung mit Silbernitrat und Natriumacetat Sterne und Rosetten des Silbersalzes[2]).

f) Erhitzen mit Anilin im offenen Röhrchen liefert Phtalanil; man krystallisiert aus heissem Weingeist um und erhält lange Nadeln, welche gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen.

Phtalsäureanhydrid bildet prächtige lange Nadeln, welche einen Auslöschungswinkel von 8° aufweisen[2]) und sich in Berührung mit Wasser wohl etwas lösen, sonst aber kaum verändern[3]). Beim Erhitzen mit Resorcin erhält man Fluorescein (s. S. 164). Es ist zu beachten, dass auch andere Substanzen beim Erhitzen mit Resorcin Fluoresceine geben: zunächst die Anhydride anderer Dicarbonsäuren, dann aber auch z. B. Citronensäure, Weinsäure, Glycerin, Traubenzucker u. a. Selbst Resorcin allein bildet beim Erhitzen mit Chlorzink auf 140° einen Stoff, der sich gegenüber Alkalien und Licht wie Fluorescein verhält[4]).

---

[1]) l. c.

[2]) Behrens, org. T. IV. 95.

[3]) Über eine gegenteilige Angabe vgl. Behrens l. c. Über Krystallisation aus Terpentinöl O. Lehmann, Mol.-Physik I, 383.

[4]) H. Meyer, Analyse usw. S. 605.

Isophtalsäure bildet lange haarfeine Nadeln (aus heissem Wasser), welche schiefe Auslöschung und Subtraktionsfarben in der Längsrichtung zeigen[1]. Beim Erhitzen mit Anilin erhält man kein Anilid. Gibt ein leichtlösliches Bariumsalz. Sublimiert unzersetzt nach vorhergehendem Schmelzen.

Terephtalsäure krystallisiert am Objektträger aus heissem Wasser nur undeutlich[1], sublimiert ohne vorher zu schmelzen und bildet ein schwer lösliches Bariumsalz. Beim Erhitzen mit Anilin wird kein Anilid erhalten.

Über die Trennung der Phtalsäuren siehe Behrens' Anleitung, org. T. IV. S. 97, ebenso über terephtalsaures Thallium.

Mellithsäure. a) Seideglänzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol, Äther leichtlöslich und chemisch teilweise recht indifferent sind, z. B. von kochender Schwefelsäure nur gelöst, nicht aber angegriffen werden.

b) Charakteristisch ist das Cäsiumsalz[2]. Man erhält es aus dem Ammonsalz durch Zusatz von Cäsiumchlorid und Essigsäure und krystallisiert es nötigenfalls aus heissem Wasser um. Farblose Rauten, Sechsecke und Pyramiden des rhombischen Systems.

c) Von den zahlreichen Doppelsalzen[3] erwähnen wir die Thallium-Kupferverbindung, welche dünne, blassgrüne rhomboidale Täfelchen mit einem spitzen Winkel von 68° bildet. Sie werden leicht erhalten, wenn man in die (nicht zu konzentrierte) Lösung von mellithsaurem Ammonium je ein Körnchen Thallonitrat und Kupfersulfat bringt.

d) Durch die trockene Destillation erhält man ein Sublimat von Pyromellithsäure; bei rascher Kondensation (am Objektträger) ist es unscheinbar, im Röhrchen kann man kleine glänzende Rauten bekommen. Der Beschlag löst sich leicht in Ammoniak und bildet auf Zusatz von einem Körnchen Silbernitrat ein in kleinen Warzen krystallisierendes Salz.

XXII. Terpene und Kampfer.

Dipenten[4], inaktives Limonen. Flüssigkeit von citronenartigem Geruch, welche bei 175—176° siedet. Brechungsexponent

---

[1] Behrens, org. T. IV. S. 96 u. 97.
[2] Behrens, org. T. IV, 103.
[3] Behrens, l. c.
[4] Vgl. Beilsteins Handbuch.

$n_e = 1{,}473$. Versetzt man mit der ca. zwanzigfachen Menge Eisessig und ein wenig konz. Schwefelsäure, so entsteht lebhafte Gelb- bis Braunfärbung. Die Überführung ins Tetrabromid gelingt leicht mit sehr kleinen Substanzmengen: man löst etwa einen Teil Limonen in 8 Teilen eines Gemisches von Alkohol und Äther, kühlt mit Eis und lässt Bromdampf hinzufliessen. Die Verbindung scheidet sich bald aus, durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Büschel rhombischer Blätter.

Menthol. Krystalle, welche bei 42° schmelzen, Siedepunkt 213°. Wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Äther. Von erfrischendem Pfefferminzgeruch. Beim Sublimationsversuch erhält man (unter grossem Verlust) Tröpfchen, welche meist undeutlich krystallinisch erstarren, beim Impfen aber auch schöne Nadelbüschel liefern[1]). Linksdrehend: $[\alpha]_D = -59{,}6^0$. Für eine 10%ige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -51{,}0$ bei 18° und für eine 5%ige $[\alpha]_D = -49{,}4$ bei 22°.

Pinen. Hauptbestandteil des Terpentinöls, dem folgende Eigenschaften zukommen: Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Siedepunkt ca. 160°, sp. Gewicht 0,86—0,89 Linksdrehend: $[\alpha]_D = -43{,}4^0$. Brechungsexponent für gelbes Licht = 1,470. Absorptionsspektrum kaum charakteristisch[2]).

Beim Erhitzen mit 1/10 Pikrinsäure erhält man ein Pikrat, das aus Alkohol in Tafeln krystallisiert[3]), sich aber zum mikrochemischen Nachweis kaum eignet.

Borneol. Weiche Krystalle, welche bei 204° schmelzen und fast wie Japankampfer riechen; Siedepunkt 212°. Sublimiert schon lange vor dem Schmelzen in Blättern, welche hier und da sechsseitigen Umriss erkennen lassen und keine bemerkenswerten Polarisationserscheinungen zeigen. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Wird die Lösung in Ligroin mit Brom versetzt, so krystallisieren flache Nadeln aus, welche deutlichen Pleochroismus (farblos-gelb), gerade Auslöschung und sehr lebhafte Polarisationsfarben zeigen und jedenfalls das Wallachsche unbeständige Bromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ darstellen. Borneol bildet mit Ferri-

---

1) Über den Trimorphismus vgl. Beilstein, Erg. Bd. III, 332.
2) Vgl. Kayser, Spektroskopie III, 565.
3) Beilsteins Handb. III, 519.

cyanwasserstoffsäure[1]) eine in Nadeln krystallisierende Verbindung. Die Darstellung gelingt am besten nach der Baeyerschen Vorschrift, d. h. durch Schütteln der Säurelösung mit einer Lösung von Borneol in Benzol im Spitzröhrchen. Beim Arbeiten am Objektträger kann man die Probe in einem recht kleinen Tropfen Benzol lösen, hernach die Säurelösung hinzufügen und mit einem Deckglas bedecken. Die Nadeln fallen hierbei aber leicht sehr klein aus.

Japankampfer, gewöhnl. Kampfer. Weiche glänzende Krystalle[2]) von charakteristischem Geruch. Schmelzpunkt 175°, Siedepunkt 204°. Sublimat unscheinbar, sehr flüchtig. Kleine Stückchen tanzen lebhaft, wenn man sie auf Wasser bringt (ein Verhalten, das aber auch anderen Stoffen, z. B. Menthol, Borneol, ferner butters. Barium und verwandten Salzen zukommt). Die Lösung in Ligroin gibt, mit Brom versetzt, zwar ebenfalls eine Fällung, doch unterscheidet sich dieselbe durch ihr Aussehen (kaum krystallinisch) und ihre ausserordentliche Flüchtigkeit und Unbeständigkeit von der oben erwähnten Verbindung des Borneols[3]).

XXIII. Diphenylgruppe.

Diphenyl. a) Bildet beim Sublimieren teils einen unscheinbaren Anflug, teils kleine Täfelchen, welche durch Zusatz von Alkohol leicht in Lösung zu bringen sind. Nach dem Eindunsten bleibt der Kohlenwasserstoff in rhomboidalen und sechsseitigen Blättern zurück; die ersteren zeigen einen spitzen Winkel von ca. 54°, gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung. Schmelzpunkt 70,5°. Blütengeruch. Kochen mit gewöhnlicher

---

[1]) Man benützt das Rezept v. Baeyers, d. h. man mengt 2 T. Ferricyankalium, 5 T. Wasser, 6 T. konz. Salzsäure und lässt das Gemisch stehen, bis es keine Krystalle mehr absetzt. Berl. Ber. 34, 2687.

[2]) S. auch O. Lehmann, Mol.-Physik, I. 329, 503, 505.

[3]) Löst man Kampfer in Eisessig, fügt salzs. Semicarbazid und Natriumacetat und endlich vorsichtig so viel Wasser hinzu, dass eine klare Lösung entsteht, so krystallisieren nach einer Weile prächtige flache Nadeln aus. Sie zeigen geringe Löslichkeit in Wasser, Petroläther und Chloroform, löschen zwischen gekreuzten Nicols gerade aus und weisen Additionsfarbe in der Längsrichtung auf. Offenbar liegt das Tiemannsche Semicarbazon vor, nur beobachtete ich konstant den Schmelzpunkt 218° anstatt 236—238°. Vgl. Berl. Ber. 28, 2192.

Chromsäuremischung (S. 127) hat keinen Erfolg, wohl aber erhält man mittels Chromsäure und Eisessig Benzoesäure. Sie kann z. B. isoliert werden, indem man mit Wasser verdünnt, etwa ausgeschiedenes Diphenyl abzentrifugiert und dann mit Äther auszieht. Durch Lösen in Lauge und Fällen mit Säure oder Umkrystallisieren aus heissem Wasser werden die bekannten Formen erhalten.

b) Überführung in Benzidin. Man nitriert durch Erwärmen mit einem Tropfen konz. Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, zentrifugiert, zieht mit wenig heissem Weingeist Isodinitrodiphenyl aus und krystallisiert den Rückstand aus viel heissem Weingeist um. Bei wenig Substanz wird bloss mit einem Tropfen Weingeist aufgekocht. Das erhaltene pp-Dinitrodiphenyl bildet feine gelbliche Nadeln; sie zeigen sehr starke Polarisation, gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung. Zur Reduktion versetzt man mit Zinn und Salzsäure und weist hierauf das Benzidin nach, wie im folgenden angegeben wird.

Benzidin. a) Farblose Blättchen, in Wasser sehr schwer löslich, löslich in Alkohol und Äther. Salzsäure bildet zwei Chlorhydrate: das eine (mit 2 HCl) entsteht aus der Base und wenig konz. Salzsäure, das andere scheidet sich event. bei Zusatz von Wasser (in Nadeln) ab.

b) Das Sulfat ist sehr schwer löslich und fällt aus der Lösung der Chlorhydrate bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zunächst in Nadeln und Nadelbüscheln aus. Aus viel heissem Wasser kann es umkrystallisiert werden und bildet dann dünne Blätter von rechteckigem, trapezförmigem Umriss usw. Auch X-Formen, welche an Ammoniummagnesiumphosphat erinnern, kommen vor[1]). Im allgemeinen sind vielleicht die Löslichkeitsverhältnisse charakteristischer als die Gestalten.

c) Überchlorsäure (käufl. 40 %) erzeugt prächtige Nadeln, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung aufweisen.

d) Über das sog. „Benzidinchromat" vergl. S. 100, ferner etwa die unten angegebene Literatur[2]). Rotes Blutlaugensalz erzeugt

[1]) Behrens, org. T. III. S. 18.

[2]) Madelung, Berl. Ber. 44, 626; Schlenk u. Knorr, Annalen d. Ch. 363, 324 ff.; Willstätter u. Kalb, Berl. Ber. 39, 3476; Willstätter u. Piccard, daselbst 41, 3250.

mit essigsaurer Benzidinlösung ebenfalls kleine, blaue Rauten und Sternchen (Behrens[1]). Empfindlich und charakteristisch.

e) Zur Überführung in Kongorot diazotiert man etwa das Chlorhydrat mit Nitrit, versetzt hierauf mit α-Naphtylaminsulfosäure (Naphtionsäure) und lässt eine Weile stehen. Die Probe wird rot und färbt Baumwolle. Man wäscht durch Einlegen in einen Tropfen Wasser, saugt ab und setzt hierauf verdünnte Salzsäure zu, welche Blaufärbung hervorruft. Der Versuch erfordert sorgfältige Dosierung der Reagenzien.

XXIV. Diphenylmethangruppe.

Diphenylmethan bildet prismatische Krystalle, welche schon bei 26—27° schmelzen und leicht flüssig bleiben; am Objektträger erstarrte Tropfen zeigen strahliges, krystallinisches Gefüge, die Individuen weisen gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung auf. Erhitzen mit Chromsäuremischung (im zugeschmolzenen Kugelröhrchen, siehe S. 154) liefert

Benzophenon. a) Bildet in der stabilen Modifikation farblose Prismen des rhombischen Systems, welche sich beim Erhitzen unzersetzt verflüchtigen und (meist) zu Tröpfchen kondensieren, die lange überschmolzen bleiben. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Phenylhydrazin liefert Tröpfchen, die sehr langsam, oft erst nach vielen Stunden, in Rauten, Kreuzen und H-Formen krystallisieren[2]. Man impft deshalb die fragliche Probe mit der Vergleichsprobe. Vergl. Acetophenon S. 167.

XXV. Triphenylmethangruppe.

Triphenylmethan. a) Glänzende dünne Blätter. In heissem Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich. Aus ersterem erhält man kurze Stäbchen, welche gerade Auslöschung besitzen und in der Längsrichtung Subtraktionsfarbe zeigen. Hemimorph (O. Lehmann). Auch rechtwinkelige Dentriten. Beim Sublimationsversuch ergeben sich Tröpfchen, welche nach einer Weile erstarren. Bildet

---

[1]) Z. anal. Chem. 43, 342, s. auch Barzilowsky, Beilsteins Handbuch IV, 961.

[2]) Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1152.

übrigens verschiedene Modifikationen, z. B. entsteht beim Erstarren aus dem Schmelzfluss zuerst eine labile Form [1]).

b) Umwandlung in Pararosanilin [2]). Man löst in rauchender Salpetersäure, versetzt nach gutem Durchmischen im Spitzröhrchen mit Wasser, wodurch sich das Nitroprodukt abscheidet und zentrifugiert. Hierauf wird der Niederschlag in heissem Eisessig gelöst und mit Zinkstaub reduziert. Nun wird neuerdings verdünnt, zentrifugiert, die klare Lösung (welche den Amidokörper enthält) abgezogen und mit Ammoniak versetzt. Es bildet sich ein Niederschlag, der hauptsächlich aus Paraleukanilin besteht. Man zentrifugiert, löst ihn in konz. Salzsäure und dampft am Porzellantellerchen ein. Der Rückstand wird entweder rot sein oder es wird sich beim Behandeln mit Alkohol dort, wo die Tröpfchen zusammenlaufen, eine rote Färbung zeigen. Man lässt eindunsten, nimmt mit einem Tropfen Wasser auf, bringt eine Kokonfaser in die Lösung und überzeugt sich von deren Färbung mittels des Mikroskops.

Malachitgrün, bezw. Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol. Über die Bildung vergl. Benzotrichlorid (S. 155), Dimethylanilin (S. 158) und Benzaldehyd (S 167). Der käufliche Farbstoff ist eine Chlorzinkverbindung. Mineralsäuren färben ihn unter Bildung saurer Salze rotgelb, Verdünnen mit Wasser stellt die ursprüngliche Farbe her. Färbt Wolle, Seide, Kieselsäureflocken intensiv blaugrün. Über Tetramethyldiamidotriphenylmethan siehe auch O. Lehmann, Mol.-Physik I. 309, II. 541.

Rosanilin. a) Die Bildung beim Erhitzen von Anilinöl mit Sublimat ist mittels einiger Milligramme Substanz im Spitzröhrchen leicht ausführbar und erfordert nur insofern Vorsicht, als Überhitzung vermieden werden muss. Die Lösung der Schmelze in Weingeist erscheint violettrot. Statt Anilinöl ist selbstverständlich auch ein Gemisch von Anilin und p-Toluidin verwendbar.

b) Der käufliche Farbstoff, „Fuchsin", salzsaures Rosanilin, bildet metallgrünglänzende Krystalle; die weingeistige Lösung hinterlässt am Objektträger einen ebenfalls grünglänzenden lackartigen Überzug. Aus heissem Wasser erhält man unscheinbare Kügelchen. Wird ein Körnchen Fuchsin mit alkoholischer Lauge zusammengebracht, so scheidet sich die Base in Form von Tröpf-

[1]) O. Lehmann, Mol.-Physik I, 202, 297, 340, 403, 409, 600, 727; II, 541.
[2]) Vgl. E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate.

chen ab, die zu zinnoberroten Massen erstarren. Sehr verdünnte Säure regeneriert daraus den Farbstoff, konzentriertere erzeugt die gelbbraune Lösung des sauren Salzes, welche beim Verdünnen wieder rot wird. Absorptionsspektrum: in wässeriger Lösung ein Absorptionsstreifen bei 535[1]), in Substanz ein Maximum bei ca. 500.

Über das Verhalten der Lösung zu Aldehyden vergl. diese. — Färbeversuch mit Wolle oder Seide.

Triphenylrosanilin (Anilinblau). Braunschillerndes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Sublimationsversuch erhält man einen blauen, mikroskopisch unscheinbaren Beschlag, welcher mit konz. Schwefelsäure und Salpeter die Diphenylaminreaktion liefert. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht auf, Wasser fällt den Farbstoff wieder aus. Erwärmt man aber mit rauchender Säure, so erfolgt Sulfurierung und die Probe gibt nun beim Zufügen von Wasser (Anhauchen) eine tiefblaue Lösung („Wasserblau" etc.). Die alkoholische Lösung des Anilinblaus zeigt einen Absorptionsstreifen bei ca. 599; nach Zusatz von Kali ist (in der orangeroten Lösung) ein Streifen bei 500 sichtbar[2]).

Rosolsäure. Bildung aus Rosanilin: man löst im Spitzröhrchen Fuchsin in heissem Wasser und fügt vorsichtig Nitrit, event. eine ganz kleine Spur Säure hinzu. Die Abscheidung der Rosolsäure erfolgt unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickstoff. Durch Zentrifugieren, Waschen und Lösen in Lauge wird sie gereinigt bezw. identifiziert.

Fluorescein. Über Bildung vergl. bei Resorcin und Phtalsäureanhydrid. Die Umwandlung in Eosin gelingt durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Brom. Man erwärmt am Wasserbad bis etwa zur Trockene und kocht mit einem Tropfen Sodalösung. Eventuell Färbeversuch mit Seide. Sehr empfindliche Reaktion.

Absorptionsspektren. Fluorescein zeigt in wässerigalkalischer Lösung ein Band bei 496[3]) (nach H. W. Vogel); Eosin zeigt in wässeriger Lösung zwei Streifen, einen stärkeren bei 518 und einen schwächeren bei 483[4]).

---

[1]) Kayser, Spektroskopie III, 513. Formánek, Spektralanalytischer Nachweis der künstl. org. Farbstoffe. S. 120.

[2]) Formánek, l. c. S. 78.

[3]) Über differierende Angaben vgl. Kayser, l. c. S. 513.

[4]) Formánek, l. c. S. 116.

Verbindungen mit kondensierten Kernen.

XXVI. Naphtalingruppe.

Naphtalin. a) Bildet grosse Blätter von charakteristischem Geruch. Sublimiert leicht, wobei ebenfalls dünne, glänzende Blätter entstehen. In Alkohol leicht löslich und daraus in Rauten und Sechsecken krystallisierend. Schiefe Auslöschung[1]). Aus Benzol in Weidenblättchen mit symmetrischer Auslöschung[2]).

b) Löst man in Nitrobenzol und fügt die folgenden Reagenzien hinzu, so entstehen nach Behrens unmittelbar oder nach dem Eindampfen Krystalle[3]):

α-Dinitrophenanthrenchinon → gelbe Krystalle;

Chrysamminsäure → rote rhombische Krystalle.

c) Additionsprodukt mit Pikrinsäure: Man bringt ein Körnchen Reagens neben die zu prüfende Probe, vereinigt die beiden mittels eines Tröpfchens Benzol und lässt eindunsten. Gelbe Nadeln.

α-Nitronaphtalin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelbüscheln. Die Individuen polarisieren sehr kräftig, zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung. Schmelzpunkt 61°.

α-Naphtylamin[4]). a) Farblose Nadeln von fäkalartigem Geruch, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, schwer in Wasser löslich. Schmilzt in heissem Wasser (bei 50°). Bildet beim Sublimationsversuch Tröpfchen, welche schwer erstarren. Eisenchlorid färbt blau.

b) Zusatz von Chloranil und Benzol liefert mit der freien Base ein grünes Reaktionsprodukt von prachtvollem Pleochroismus (grasgrün-gelblich). Eine ähnliche Reaktion geben Piperidin und Coniin (s. unten).

β-Naphtylamin[5]). a) Sichelförmige Blättchen, Löslichkeitsverhältnisse ähnlich der α-Verbindung. Geruchlos. Schmilzt in heissem Wasser nicht (erst bei 112°). Das Sublimat bildet Fäden und Blättchen. Eisenchlorid liefert bei Gegenwart von Salzsäure einen grauen flockigen Niederschlag.

---

[1]) Behrens, org. T. I, 5.
[2]) O. Lehmann, Z. f. Krystallogr., 6, 54, oder Mol.-Phys. II, 541.
[3]) Behrens, Chem.-Ztg. Rep. 1901, 114.
[4]) Behrens, Z. anal. Chem., 43, 338.
[5]) Behrens, org. T. III, 15.

b) Chloranil bringt keine Veränderung hervor.

Beide Naphtylamine bilden mit Pikrinsäure feine Haarbüschel, mit Diazobenzolsulfosäure rote Färbungen.

Naphtionsäure. Weisses Pulver, das in Alkalien in der Wärme löslich ist und daraus durch Säure in zarten Nadelbüscheln gefällt wird. Die Individuen zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung. Kuppelt man in alkalischer Lösung z. B. mit Diazobenzolsulfosäure, so entsteht eine rote Lösung, welche bei starker Verdünnung prachtvoll blau fluoresciert[1]).

Die Naphtole sind in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich, ebenso in Laugen und aus letzterer Lösung mittels Säure (auch CO_2, $(NH_4)_2CO_3$) krystallinisch fällbar. Der Geruch erinnert an den des Phenols. Mit Chinon erhält man (aus Benzol) kräftig pleochroitische Additionsprodukte, auch Pikrinsäure liefert dichroitische Nadeln, welche event. aus heissem Wasser umzukrystallisieren sind[2]).

α-Naphtol bildet vorwiegend Spiesse und Rauten, welche schiefe Auslöschung (10°) zeigen[3]). Schmelzpunkt 95°.

β-Naphtol krystallisiert hauptsächlich in Kreuzen und sechseckigen Täfelchen[3]). Schmelzpunkt 122°. Brechungsindices: 1,56, 1,69[4]).

Zur Trennung von α- und β-Naphtol verwendet Behrens[5]) Tetrachlorkohlenstoff, welcher vorwiegend das erstere löst. Zur Unterscheidung kann ferner Jodjodkalium dienen: α-Naphtol gibt beim Erwärmen einen violetten flockigen Niederschlag, dessen Farbe durch Zusatz von Natriumthiosulfat sichtbar zu machen ist und der sich in Äther mit violetter Farbe auflöst. Lässt man die ätherische Lösung eindunsten, so bleiben feine, fast schwarze Dentriten zurück. β-Naphtol gibt erst nach längerem Erwärmen einen weissen Niederschlag[6]).

---

[1]) Über das Natriumsalz s. auch O. Lehmann, Mol.-Physik I, 434, 599, 670.

[2]) Behrens, Z. anal. Chem. 42, 143 ff.

[3]) Behrens, org. T. I, 27, und O. Lehmann, Z. f. Krystallogr., 6, 587, oder Mol.-Physik II, 542.

[4]) Bolland, l. c.

[5]) Behrens, Z. anal. Chem., 42, 143 ff.

[6]) Vgl. Vortmann, Chem. Analyse usw. S. 149.

XXVII. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Anthracen- und Anthrachinon. Anthracen bildet farblose Tafeln von prächtig blauer Fluorescenz, welche auch dem Dampf, ferner der benzolischen und auch der alkoholischen Lösung eigentümlich ist und an sehr kleinen Mengen beobachtet werden kann [1]). Beim Eindunsten der benzolischen Lösung entstehen vorwiegend Stäbchen und Weidenblätter, beim Sublimieren ausserdem sechsseitige Täfelchen. Die Oxydation zu Anthrachinon gelingt mittels Chromsäure in Eisessig bei Siedehitze. Das Anthrachinon krystallisiert nach dem Erkalten und Liegenlassen an der Luft in Nadeln aus. Man entfernt die Mutterlauge und krystallisiert aus heissem Nitrobenzol um. Wird der Tropfen im polarisierten Licht gedreht, so erscheinen die Krystalle (Weberschiffchen, gestreckte Sechsecke, auch Nadeln) deutlich, wenn sie senkrecht auf den Hauptschnitt des Nicols streichen, in paralleler Lage verblassen sie [2]). Spuren von Anthrachinon sind zwischen gekreuzten Nicols zu suchen; wegen der starken Polarisationserscheinungen treten auch die kleinsten Krystalle deutlich hervor. Anthracen gibt ferner mit Chrysamminsäure eine schöne Reaktion [2]): man löst unter Erwärmen in Nitrobenzol, lässt abkühlen und erhält lange flache Nadeln von kräftigem Pleochroismus grün-gelb. Endlich erhielt Behrens mit α-Dinitrophenanthrenchinon graublaue rhombische Krystalle.

Alizarin [3]). Johannisbeerrote, stark glänzende Nadeln, dichroitisch (gelb-orange), welche durch vorsichtige Sublimation oder Krystallisation aus heissem Nitrobenzol zu erhalten sind. Alkalien, auch Ammoniak lösen mit Purpurfarbe; aus der Lösung schlägt Tonerdesalz einen roten Lack nieder, Säuren fällen braune Flocken. Aus Geweben zieht Behrens das Alizarin mittels einer Mischung von konz. Salzsäure und Alkohol aus, dampft ab, sublimiert oder krystallisiert aus Nitrobenzol um. Absorptionsspektrum: Formánek, Spektralanal. Nachw., künstl. org. Farbstoff, S. 174.

Phenanthren [4]) wird beim Umkrystallisieren aus Benzol in Weidenblättchen erhalten, welche parallel der Längsrichtung aus-

---

[1]) Verunreinigungen können die Fluorescenz aufheben, z. B. Chrysogen (vgl. Beilsteins Handbuch, II, 256).

[2]) Vgl. Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1155; ferner org. T. I, 10.

[3]) Behrens, org. T. I, 46. Haushofer, Z. f. Krystallogr. 7, 267.

[4]) Behrens, org. T. I, S. 8.

löschen und Additionsfarbe zeigen. Das Umkrystallisieren wird am besten im Spitzröhrchen oder in einer Kapillare vorgenommen. Aus Eisessig erhält man sechsseitige Blättchen, die aber häufig recht undeutlich ausfallen. Die alkoholische (aber auch die benzolische) Lösung fluoresciert blau, doch schwächer als die des Anthracens [1]. Die Oxydation zu

Phenanthrenchinon gelingt leicht durch Erwärmen mit Chromsäure, welche in einem Gemisch von Schwefelsäure, Essigsäure und Wasser (1 : 1 : 1) aufgelöst ist. Man arbeitet am Objektträger und erhält Nadelbüschel, die am Pleochroismus der Individuen (gelb-braun) kenntlich sind.

Eine sehr hübsche Reaktion gibt Phenanthrenchinon mit Carbazol. Man bringt die beiden Stoffe mittels heissem Nitrobenzols in Lösung und lässt abkühlen und event. eindunsten. Es entstehen kupferrote, metallisch glänzende Blätter von rautenförmigem oder sechseckigem Umriss, nicht dichroitisch [2].

Erwärmt man Phenanthrenchinon mit einem Tröpfchen 40%oiger Überchlorsäure, so erhält man schön (gelb-rot) pleochroitische grosse Nadeln und Büschel des Semiperchlorats [3].

Die Trennung von Anthrachinon bewirkt Behrens durch Behandeln mit einer konz. Lösung von Natriumbisulfit, welche Phenanthrenchinon aufnimmt (und auf Zusatz von Soda wieder ausfallen lässt).

Phenanthrenchinon ist leicht sublimierbar.

3. Klasse: Heterocyclische Verbindungen.

XXVIII. Monazole und analoge Verbindungen.

Furol, Furfurol. a) Angenehm, etwa nach Bittermandelöl und Zimtöl riechende Flüssigkeit, welche sich in 11 Teilen Wasser löst und an der Luft braun wird. Silberoxyd oxydiert zu Brenzschleimsäure.

b) Phenylhydrazinprobe [4]. Man benützt (wie in vielen solchen

---

[1] An dem festen Kohlenwasserstoff habe ich unter gewöhnlichen Bedingungen, wo Anthracen hellblau aufleuchtete, keine Fluorescenz wahrnehmen können, wohl aber an dem Rückstand der Benzollösung; vielleicht spielen Verunreinigungen hier eine Rolle. Prüfung nach H. Lehmann (S. 27) ergibt schöne Fluorescenz.

[2] Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1154.

[3] Vgl. K. A. Hofmann, Metzler und Lecher. Berl. Ber. 43, 178.

[4] E. Fischer, Berl. Ber. 17, 574.

Fällen) eine Lösung von 1 Teil salzs. Phenylhydrazin und 1½ Teilen Natriumacetat in 10 Teilen Wasser. Ein Tropfen dieser Lösung gibt mit 1 Tropfen Furfurollösung (z. B. 1 : 1000) in einigen Augenblicken die charakteristischen Blätteraggregate.

c) Ammoniak bildet eigentümlich verzweigte, weisse Nadelbüschel von Furfuramid[1]); man lasse die Probe mindestens 10 Minuten im bedeckten Zustand stehen. Hat man eine grössere Menge davon, so wird die Mutterlauge entfernt und ein Tröpfchen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt; die Rückbildung von Furol ist unter dem Mikroskop gut zu sehen.

d) Mit Phloroglucin und Salzsäure[2]) erhält man eine gelbe Färbung, welche beim Erwärmen in grün übergeht; schliesslich scheiden sich grüne Flocken ab.

e) Mit Salzsäure und β-Naphtylamin erhält man eine gelbe Färbung, welche von den Krystallen des letzteren ausgeht und unter dem Mikroskop gut sichtbar ist.

f) Ein mit Salzsäure benetztes Fichtenspänchen färbt sich im Furoldampf grün (s. Pyrrol).

Brenzschleimsäure. Bildet am Objektträger in kleinen Mengen ein unscheinbares Sublimat, welches sich durch Anhauchen in ein Aggregat kurzer Stäbchen verwandelt. Löslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst ebenfalls; setzt man ein Körnchen Isatin zu und erwärmt, so entsteht eine violettblaue Färbung.

Pyrrol. a) Farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch.

b) Lässt man einen Tropfen Jodjodkaliumlösung gegen Lauge diffundieren, in der Pyrrol verteilt ist, so entstehen nach einiger Zeit (event. ist etwas zu erwärmen) die Nadeln von Jodol; sie, sind nötigenfalls zwischen gekreuzten Nicols zu suchen.

c) Bringt man ein Spänchen Fichtenholz auf den Objektträger, befeuchtet es mit verdünnter Salzsäure, setzt ein Tröpfchen Pyrrol daneben und bedeckt mit einem kleinen Schälchen, so färben sich die Holzzellen erst rosa, dann etwa karminrot, endlich verblassen sie wieder. Empfindlich und charakteristisch. Behrens[3]) macht aus Holzfasern ein kleines Häufchen, lässt darauf die Pyrrollösung,

---

[1]) Behrens, org. T. I, S. 63.
[2]) Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1126.
[3]) Behrens, org. T. III, 25.

die er tropfenweise aufträgt, eindunsten und bringt schliesslich ein Tröpfchen konz. Salzsäure hinzu.

d) Salzsäure allein bildet eine rote Färbung, später einen schwarzen amorphen Niederschlag (Pyrrolrot); die Lösung enthält dann Salmiak.

e) Mit Isatin und konz. Schwefelsäure erhält man eine violette Färbung.

f) Chinone, z. B. α-Naphtochinon, geben bei Gegenwart von Essigsäure einen blaugrünen, flockigen Niederschlag, der beim Eindunsten der Probe Kupferschiller annimmt [1]).

Thiophen. Isatin und konz. Schwefelsäure bilden prächtig violette und blaue Schlieren. Wird an Stelle von Isatin eine Spur Kaliumnitrit genommen, so entstehen ähnliche Färbungen, doch erscheinen sie langsamer. Mit dem Reagens von Denigès (S. 126) erhält man einen weissen feinkörnigen Niederschlag.

Indigo. Dunkelblaues, kupferfarben schillerndes Pulver, löslich in heissem Anilin, Paraffin, ebenso (unter Sulfurierung) in konzentrierter, rauchender Schwefelsäure. Durch Sublimation erhält man rhombische, rechteckige Täfelchen, kurze Stäbchen und X-Formen, die event. aus Anilin umkrystallisiert werden können; die dünneren Individuen lassen etwas blaues Licht durch und sind deutlich pleochroitisch [2]). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (1:1) entsteht Isatin, das nach dem Eindampfen in gelben Ringen zurückbleibt. Man betupft es mit thiophenhaltiger Schwefelsäure oder krystallisiert um (s. unten) [3]).

Isatin. a) In der Regel sehr gut ausgebildete Prismen. An den Enden ist meist eine Art Dachfläche zu sehen, mitunter auch nur eine Fläche, welche dann z. B. einen Winkel von 70° mit den Prismenkanten einschliesst. Schiefe Auslöschung und kräftiger

---

1) Behrens, l. c.

2) Behrens, Chem.-Ztg. 1902, 1155.

3) Über die schöne Methode v. Molisch, Indican in der Pflanze nachzuweisen vgl. Wiener Akad. Ber. 102, I, math.-naturw. Klasse. S. 269. Wesentlich besteht das Verfahren darin, dass man die Pflanzenteile auf etwa 24 Stunden in Alkoholdampf einlegt, dann behufs Ausziehung des Chlorophylls in absoluten (flüssigen) Alkohol bringt und schliesslich in konz. Chloralhydrat einbettet. Das Indigoblau wird so in zahllosen Körnchen und Kryställchen an dem Orte abgeschieden, wo ursprünglich Indican gewesen.

Pleochroismus (gelb-orange) vervollständigen die Charakteristik[1]). Schöne Krystalle erhält man aus heissem Wasser, sehr kleine Mengen (z. B. der im vorigen Absatz angeführte Rückstand) können auch aus warmem Benzol umkrystallisiert werden.

b) Über Farbenreaktionen mit konz. Schwefelsäure siehe unter Pyrrol, Thiophen und Brenzschleimsäure.

c) Natronlauge löst mit violettroter Farbe, welche bald in gelb umschlägt. Beim Eindunsten krystallisiert das Natriumsalz der Isatinsäure in prächtigen rautenförmigen und sechsseitigen Blättern aus (gekreuzte Nicols!).

d) Phenylhydrazin bildet nach üblicher Arbeitsweise einen schwer löslichen, aus feinen Nadeln und Nadelsternen bestehenden Niederschlag (Behrens l. c.).

Indol[2]). Blätter von unangenehmem Blüten- bis Fäkalgeruch (je nach Reinheit), klein aus Wasser, gross aus Ligroin zu erhalten. Leicht flüchtig. In der wässerigen Lösung erzeugt salpetrige Säure einen roten, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitrosoindolnitrat. Aus alkoholischer Lösung entstehen grosse rote Nadeln einer anderen Verbindung. Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung färbt Fichtenholz kirschrot. Ozon oxydiert in Wasser verteiltes Indol zu Indigblau. Das Pikrat bildet lange, rote, stark glänzende Nadeln. Man arbeitet in alkoholischer Lösung und nimmt möglichst wenig Pikrinsäure; dann sind die roten Nadeln nach dem Verdunsten des Lösungsmittels leicht zu sehen; Zusatz von Alkalien bringt Indolgeruch hervor[3]).

Nach Nonotte und Demanche versetzt man die zu prüfende Lösung mit 1 cm^3 0,1%iger Kalisalpeterlösung und mit 8 Tropfen konz. Schwefelsäure. Eine deutliche Rotfärbung (zumal beim Erwärmen) tritt noch bei einer Verdünnung von $1/4 \times 10^{-6}$ ein[4]).

Benetzt man Watte oder besser Glaswolle mit konz. Oxalsäurelösung und lässt Indoldämpfe darauf einwirken, so entstehen rosa bis violette, charakteristische Farbentöne. Der Versuch gelingt z. B. mit einer Jasminblüte, die man unter eine Glasglocke bringt (Verschaffelt, Gnezda)[5]).

---

[1]) Vgl. Behrens, org. T. I, S. 55.

[2]) Vgl. Beilsteins Handb. IV, 216.

[3]) Hesse, Berl. Ber. 34, 2923.

[4]) Z. f. w. Mikroskopie XXV, 261.

[5]) Richters Referat S. 251.

XXIX. Sechsgliedrige Heterocyclen mit 5 Kohlenstoffatomen.

Pyridin. a) Farblose Flüssigkeit von intensivem und charakteristischem Geruch. Bläut feuchtes rotes Lackmuspapier. In Wasser, Alkohol, Äther löslich. Bildet an salzsäurehaltiger Luft weisse Nebel (vergl. Nicotin). Salpetersäure, Chromsäure und Permanganat wirken nicht ein.

b) Das Jodoplatinat[1]) ist durch Zusatz der bekannten Mischung (Platinchlorid und Jodnatrium) bei Gegenwart von wenig Salzsäure zu erhalten. Schwarze, kupferglänzende Stäbchen und Spiesse, auch Sterne, X- und H-Formen, Gitter.

c) Sublimat[1]), in Substanz in die salzsaure Lösung gebracht, bewirkt Ausscheidung eines „Doppelsalzes", das aus farblosen Nadeln und schiefwinkeligen Prismen besteht. Auslöschungswinkel 10°, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung.

d) Jodjodkalium[1]) bringt in Pyridinsalzen, z. B. im Sulfat, eine Fällung von braunen Tröpfchen hervor. Dieselben verwandeln sich (schönes Schauspiel) nach und nach in Nadeln, welche zumeist H-Formen bilden und einen charakteristischen Pleochroismus (gelbbraun-dunkelbraun) zeigen.

e) Goldchlorid und Bromnatrium erzeugen Prismen von kräftigem Pleochroismus, blassgelb-rotbraun.

Picoline. a) Die Picoline sind in ihren Eigenschaften dem Pyridin sehr ähnlich, z. B. ist das Verhalten zu Platinchlorid und Natriumjodid wesentlich dasselbe. Behrens beschreibt zwar in seiner Anleitung eine Reihe von Einwirkungen, bemerkt aber später[1]), dass es an guten Reaktionen für diese Basen fehle und man daher bemüssigt sei, die Oxydation zu den betreffenden Carbonsäuren durchzuführen.

Die Pyridinmonocarbonsäuren[2]) zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Erhitzen mit Natronkalk Pyridin abspalten und gleich Basen mit Platinchlorwasserstoffsäure salzartige Verbindungen liefern. Von diesen Verbindungen sind die der Nicotin- und Isonicotinsäure leicht löslich, die der Picolinsäure ist schwerer

---

[1]) Behrens, org. T. III, 27, wo auch noch weitere Pyridinreaktionen angegeben werden. S. auch daselbst S. 34, ferner Z. anal. Chem. 43, 344.

[2]) Behrens, Org. T. IV, 111 ff.

löslich (monokline, orangerote Krystalle[1]). Besonders schwer löslich sind die Jodoplatinate. Sie stellen schwarze Prismen und Rauten dar; das der Picolinsäure besitzt Pleochroismus (rotschwarz). a) Picolinsäure sublimiert leicht in Tröpfchen, die beim Anhauchen zu eisblumenartigen Gebilden erstarren. Das Kupfersalz ist an seiner Form (lange rhomboidale Täfelchen mit einem spitzen Winkel von 43°) und namentlich am schönen Pleochroismus (grau oder farblos-hellblau) kenntlich. (Reagens: Kupferacetat oder Sulfat.)

b) Nicotinsäure sublimiert leicht (aber bei höherer Temperatur als die vorige Säure), ohne charakteristische Gebilde zu liefern. Kupfersulfat fällt nicht. Das Chloroaurat bildet Blättchen, Kugeln und Stachelklumpen.

c) Isonicotinsäure sublimiert schon unter ihrem Schmelzpunkt (304°), die Sublimate bilden krautartige Gebilde wie bei der vorigen Säure. Schwer in Wasser löslich. Kupfersulfat fällt nicht, wohl aber erhält man mit dem Acetat Nadeln, Blätter und Prismen. Konzentrierte Lösungen scheiden vorübergehend grüne Körner aus.

Piperidin, Hexahydropyridin. Farblose Flüssigkeit von pfefferartigem Geruch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, reagiert alkalisch. Piperidin liefert nach Behrens[2]) Krystallfällungen mit Platinchlorid und Jodnatrium (Rauten, Sechsecke oder schwarze bis blaugraue Haare[3]), mit Quecksilberchlorid, mit Quecksilberchlorid und Jodnatrium, endlich mit Chloranil. Im letzteren Fall wendet man Benzol als Lösungsmittel an, d. h. man betupft ein Blättchen Chloranil mit der fraglichen benzolischen Lösung, lässt eindunsten und sucht in der Nähe desselben nach prismatischen und blätterigen Kryställchen, von welchen die letzteren am einen Ende oft eine Art Schwalbenschwanzteilung aufweisen. Sie sind meist von kräftigem Pleochroismus (grün — gelbbraun) und zwar erscheint die erstere Farbe, wenn Längsrichtung des Krystalls und Hauptschnitt des Nicols parallel laufen. Das Chloroaurat und Chloroplatinat sind schon länger bekannt; ersteres bildet rhombische, sechsseitige Tafeln, letzteres linsenförmige Krystalle[4]).

---

[1]) Ditscheiner, Z. f. Krystallogr. 5, 650.

[2]) Org. T. III, 37.

[3]) In betreff Übersättigungserscheinungen siehe Behrens, mikrochem. Technik S. 34.

[4]) Hjortdahl, Z. f. Krystallogr. 3, 299; Zepharowich, Wien. Akad.-Ber. 52, (1), 237.

Coniin[1]). Farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch, in Wasser etwas löslich. Reaktion alkalisch. Rechtsdrehend. Brechungsindex 1,45. Platinlösungen (auch jodnatriumhaltige) scheiden zunächst Tröpfchen ab; später erhält man Krystalle und zwar bildet die Verbindung $(Con . HCl)_2 Pt Cl_4 + H_2O$ beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol tiefrote vierseitige Säulen. Kaliumwismutjodid bildet orangerote Täfelchen, welche einen spitzen Winkel von 43° oder von 55½° aufweisen. Schiefe Auslöschung (35° und 26°). Chloranil gibt eine ähnliche Reaktion wie Piperidin. Das Tartrat zeigt nach Bolland[2]) die Brechungsindices 1,53 und 1,50. Das Pikrat bildet kleine Prismen, die bei 75° schmelzen[3]).

Chinolin. a) Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit ($n_D = 1,617$) von charakteristischem Geruch. In Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol. Säuren bilden Salze, welche meist in Wasser leicht löslich sind. Laugen scheiden die Base aus diesen Lösungen in Form von Tröpfchen ab. Auch Natriumhydrosulfit löst leicht. Löst Jod mit brauner Farbe unter Bildung von schlecht krystallisierenden Additionsprodukten.

b) Jodoform bildet, mit Chinolin am Objektträger erwärmt eine in prächtigen Nadeln krystallisierende Verbindung. Falls die Abscheidung nach einiger Zeit nicht erfolgt, macht man einen Impfversuch. Die Nadeln polarisieren sehr kräftig und zeigen gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung.

c) Gelbes Blutlaugensalz fällt aus salzsauren Chinolinlösungen die schon öfter erwähnten Rauten, welche in der Regel mit Stäbchen und würfelähnlichen Krystallen vermengt sind[4]). Behrens[5]) empfiehlt Fällung aus warmer verdünnter Lösung.

d) Auch das Bichromat (z. B. aus Chromsäure und Chinolin + Wasser) krystallisiert in zwar mannigfaltigen aber doch charakteristischen und schönen Formen, die bei Anstellung eines Parallelversuchs mit reinen Materialien einen guten Anhaltspunkt zur Erkennung der Base abgeben werden.

---

[1]) Behrens, org. T. III. 47. S. 47.

[2]) Bolland, l. c.

[3]) Über Unterscheidung von Coniin und Cadaverin s. Bolland, M. f. Chem. 29, 985 (1908).

[4]) Behrens, org. T. III, 30, wo auch weitere Krystallfällungen (mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid u. a.) erwähnt werden.

[5]) Z. anal. Chem. 43, 345.

Chinaldin. a) Flüssigkeit von chinolinähnlichem Geruch, welche bei 246° siedet.

b) Mit Jodoform erhält man keine Additionsverbindung, das Reagens krystallisiert event. aus dem heissen Tropfen unverändert aus.

c) Löst man in verdünnter Salzsäure und setzt ein Körnchen gelbes Blutlaugensalz zu, so entstehen die schon S. 133 erwähnten kleinen Rauten [1]). Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein.

d) Weitere Krystallfällungen liefern Platinchlorid (schwerer löslich als die Chinolinverbindung), Sublimat (prächtige Nadelbüschel) usw.

Acridin. Farblose Nadeln, welche leicht schmelzen und verdampfen. Der Dampf reizt die Schleimhäute sehr (verursacht Niesen); beim Sublimationsversuch erhält man teils Nadeln, teils Körner. Sie lösen sich in Säuren, die Lösungen fluorescieren grünblau und werden durch Pikrinsäure in kleinen, auch in heissem Wasser schwer löslichen Nadeln gefällt. Behrens empfiehlt u. a. das Chlormerkurat und das Sulfit [2]).

XXX. Alkaloide.

Allgemeine Reaktionen [3]). Die Alkaloidlösungen werden namentlich gefällt durch: Tannin, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorantimonsäure, Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure. In vielen Fällen können die Alkaloide aus den gebildeten Niederschlägen zurückgewonnen werden. Beispielsweise wird die Jodfällung nach dem Auswaschen in wässeriger, schwefeliger Säure gelöst; man verdampft hierauf am Wasserbad, um die überschüssige schwefelige Säure und den Jodwasserstoff zu vertreiben und gewinnt damit (event. nach dem Filtrieren) eine Lösung, welche das Alkaloid als Sulfat enthält.

Behrens legt grossen Wert auf solche Erkennungsformen, welche sich zu Dauerpräparaten verarbeiten lassen. Ohne die Berechtigung dieser Forderung im geringsten schmälern zu wollen, möchten wir bemerken, dass man auch (selbst vorübergehende)

[1]) Z. anal. Ch. 43, S. 345.

[2]) Z. anal. Chem. 43, 347.

[3]) Vgl. Fresenius, qual. Analyse 558 ff.; Behrens, Z. anal. Chem 43, 333; Richters Referat S. 240.

Färbungsreaktionen dort nicht ganz ausser acht lassen soll, wo sie leicht ausführbar und charakteristisch sind und wo ihr Eintreten durch die Gegenwart von Verunreinigungen nicht allzu sehr beeinträchtigt wird, wie dies bei Krystallfällungen leider öfters der Fall ist[1]). Vgl. Dennstedt, Berl. Ber. **44**, 15.

Spezielle Reaktionen. l-Cocain[2]). a) Weisses Pulver, aus Alkohol farblose Prismen. Brechungsindices nach Kley[3]): 1,62, 1,50. Die Lösung der freien Base (in Chloroform) und die des Chlorhydrats (in Alkohol) sind linksdrehend. Schmelzpunkt 98°. Flüchtig, sublimiert in Tröpfchen, welche bei Berührung mit Wasser erstarren; durch Lauge oder namentlich durch Bicarbonat aus den Salzen abgeschieden, erscheint die Base gleichfalls oft in Form von Tröpfchen, die sich durch Impfung zur Krystallisation bringen lassen. Die mit Bicarbonat versetzte Probe muss übrigens längere Zeit erwärmt werden. Die Krystalle stellen kurze Stäbchen dar, auch Nadeln oder Keulen.

b) Goldchlorid erzeugt charakteristische Dentriten und X-Formen, deren Individuen schiefe Auslöschung (9°) und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen. Für sehr kleine Mengen empfiehlt sich der Zusatz von Bromnatrium, wodurch man 0,04 μg Alkaloid nachweisen kann[4]).

Atropin[5]). a) Nadeln, welche bei 115° schmelzen und sich beim Sublimationsversuch ähnlich wie Cocain verhalten. Brechungsindices nach Kley[3]): 1,60, 1,58. Auch aus heissem Wasser oder nach Zusatz von Lauge oder Alkalicarbonat erfolgt zuerst Abscheidung im flüssigen Zustand, der oft bis zur Impfung bestehen bleibt. Die Krystalle sind lange, oft zu Drusen vereinigte Spiesse,

---

[1]) Über den Nachweis von Strychnin und anderen Alkaloiden nach Pozzi-Escot s. Z. f. w. Mikroskopie XVIII, 110, und van Wisselingh daselbst XII, 529.

Über den Nachweis von Alkaloiden mittels Jodjodkalium, Brom und Bromkalium s. auch Siim-Jensen, Z. f. w. Mikroskopie XVIII, 111.

[2]) Vgl. Behrens, org. T. III, 55, woselbst auch weitere Krystallfällungen (mit Platinchlorid und Blutlaugensalz) angegeben sind. Behrens betont zwar nicht ausdrücklich, dass sich seine Angaben auf die l-Base beziehen, doch hat er zweifellos mit dem gewöhnlichen Handelspräparat gearbeitet.

[3]) Z. anal. Chem. 43, 160.

[4]) Vgl. Sonnié-Moret, Chem. Zentralbl. 1893, I, 859, wo ausserdem die Reaktion mit Pikrinsäure empfohlen wird.

[5]) Behrens, org. T. III, S. 57.

welche gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung zeigen.

b) Zur weiteren Identifizierung empfiehlt Behrens u. a. den Zusatz von Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd und hierauf von Salzsäure oder anderen Säuren, z. B. Jodwasserstoff, Weinsäure, Chromsäure usw. Es soll sich hierbei Jodatropin bilden, welches mit den Säuren charakteristische Salze liefert. Wenn man für sorgfältige Dosierung der Reagenzien sorgt und sich eine Reihe von Vergleichspräparaten herstellt, so wird man wohl befriedigende Rusultate erzielen.

c) Schoorl[1]) erhitzt mit einem Tropfen Natronlauge, lässt die Dämpfe auf einem Objektträger kondensieren, setzt Salzsäure zu, lässt eintrocknen, löst in einem Tropfen Wasser und fügt Jodkalium zu: es entstehen Nadeln und Rauten von 10—50 μ Grösse, welche jodwasserstoffsaures Tropin darstellen.

Morphin[2]). a) Rhombische Krystalle, welche sublimiert werden können. Brechungsindices 1,63 und 1,62 (Kley, l. c.). Schwer in Wasser löslich, leicht in Lauge, kaum in Äther. Die Lösung des Acetats wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Alkalische Lösungen versetzt man mit kohlensaurem Ammonium: es entstehen, event. nach dem Erwärmen, Krystalle, welche entweder rechteckige Täfelchen darstellen oder auf Aggregate derselben zurückgeführt werden können. Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung.

Saure Lösungen werden mittels Bicarbonat oder Soda gefällt; die Mannigfaltigkeit der Krystallformen lässt eine Beschreibung kaum zweckmässig erscheinen. Man findet Pyramiden, Prismen, Kombinationen der beiden, ferner nachahmende Gestalten, wie Nadeln, Sterne, Tonnen usw. Übersättigungserscheinungen sind häufig.

b) Versetzt man eine essigsaure Lösung von Morphin mit Jodjodkalium, so entsteht Morphintetrajodid als feine Tröpfchenfällung, welche sich nach einer Weile in tiefrotbraune Dentriten verwandelt. Gelingt es, grössere Kryställchen zu erhalten, so sehen sie (nach Behrens) ganz wie Silberbichromat aus. Bei der Ausführung der Reaktion ist ein Überschuss von Jodkalium anzuwenden.

c) Verreibt man 0,1 g molybdänsaures Ammon mit 1 cm^3

[1]) Chem. Zentralbl. 1901, II, 560.

[2]) Behrens, org. T. III, 75.

konz. Schwefelsäure und bringt ein Körnchen Morphin in dieses Reagens, so erhält man eine violette Färbung, welche nach und nach durch braun nach grün und blau umschlägt. Leider ist diese sehr empfindliche Reaktion nur bedingungsweise entscheidend, da auch z. B. Phloridzin, Salicin und Digitalin ähnliche Färbungen hervorrufen [1]).

Narcotin [2]) kann aus den Lösungen seiner Salze nicht nur durch Zusatz von Soda, sondern auch mittels Natriumacetat abgeschieden werden. Ebenso zerfällt das essigsaure Salz bei längerem Stehen oder beim Kochen seiner wässerigen Lösung. Langsam, z. B. mittels Soda abgeschieden, stellt das Alkaloid rhomboidal umgrenzte Täfelchen dar, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung aufweisen. Brechungsindices: 1,69, 1,50 (Kley, l. c.). Bei rascher Abscheidung erhält man zierliche Nadelbüschel. Konz. Schwefelsäure löst die Base anfangs mit grünlichgelber, bald darnach mit rein gelber Farbe. Beim Erwärmen wird die Lösung erst orange, später bilden sich vom Rande ausgehend blauviolette bis purpurblaue Streifen. Bei der Verdampfungstemperatur der Schwefelsäure stellt sich unrein rotviolette Farbe ein [3]). Narcotinkrystalle werden durch Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd gelb gefärbt, ohne Dichroismus zu zeigen (H. Behrens, l. c.). Zum Unterschied von Morphin in Benzol löslich [4]).

Chinin [5]). a) Nadeln, welche sich in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, mässig in Äther lösen. Brechungsindices 1,58, 1,57 (Kley, l. c.). Alkalien oder Carbonate fällen meist nur feinpulverige Niederschläge, welche schwer zur Krystallisation zu bringen sind. In Säuren, z. B. verdünnter Schwefelsäure, lösen sie sich zu prächtig blau fluorescierenden Flüssigkeiten auf. Dieses Merkmal wird in Verbindung mit ein paar allgemeinen Alkaloidreaktionen in der Regel ausreichen, nur mag erwähnt werden, dass z. B. die Gegenwart von viel Halogenwasserstoff oder von Natriumthiosulfat die Fluorescenz aufhebt. Linksdrehend.

---

[1]) Fresenius, qual. Anal. 16. Aufl. S. 570; s. daselbst noch weitere Farbreaktionen; ferner Beilstein, Erg. Bd. III, 668.

[2]) Behrens, org. T. III, 81.

[3]) Fresenius, qual. Analyse S. 577.

[4]) Über weitere Färbungsreaktionen s. Labat, Chem. Zentralbl. 1909, II, 759.

[5]) Behrens, org. T. III, 91.

b) An Krystallniederschlägen benutzt Behrens noch u. a. das normale Sulfat (ziemlich schwer lösliche Nadeln) und den Herapathit (Jodchininsulfat). Ohne auf die verschiedenen Vorschriften[1]) zur Darstellung des letzteren genauer einzugehen, bemerken wir, dass man in Anlehnung an das von Behrens zuletzt angegebene Verfahren sehr leicht gute Krystalle erhält: Es wird ein langer Tropfen aus Wasser, Alkohol und einer Spur Schwefelsäure gemischt und in das eine Ende etwas Jod, in das andere etwas von der Probe eingeführt. Damit der Tropfen nicht reisst, kann man einen Glasfaden einlegen. Der Objektträger wird hierauf eine Zeitlang, z. B. 5—30 Minuten, mit einer Glocke bedeckt sich selbst überlassen. Es entstehen Rauten, Prismen und daraus zusammengesetzte Aggregate von höchst bemerkenswertem Pleochroismus (farblos oder gelblich-violettbraun oder schwarz).

c) Die sehr empfindliche Thalleiochininreaktion (Grünfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak) sei ebenfalls erwähnt.

Strychnin[2]). a) Krystallisiert in vierseitigen Prismen, welche nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol sehr schwer löslich sind. Brechungsindices 1,73, 1,63 (Kley, l. c.). Um Krystalle des freien Alkaloids aus den Lösungen eines Salzes zu bekommen, dürfen sie nicht zu konzentriert sein, auch sollen sie keine freie Säure enthalten. Aus etwa zehntelprozentigen Lösungen fällt Natriumcarbonat kurze Täfelchen des rhombischen Systems, auch lange Nadeln werden öfter erhalten, welche teils aus kleinen Individuen aufgebaut, teils völlig homogen erscheinen. Konzentriertere Lösungen liefern oft nur pulverige Fällungen.

b) Verdünnte Schwefelsäure fällt schöne Sterne und flache Nadeln, welche gerade Auslöschung und Subtraktionsfarbe in der Längsrichtung zeigen.

c) Konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumbichromat bilden prächtig violette Färbung; man bringt je ein Körnchen der beiden Substanzen nebeneinander auf den Objektträger, stellt ein und lässt ein Deckgläschen darauf fallen, auf welchem sich der Schwefelsäuretropfen befindet. Die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart von Brucin, wenn seine Menge die des Strychnins nicht erheblich,

---

[1]) Behrens, org. T. III, 92; mikrochem. Technik 30; Fresenius, qual. Anal. S. 580.

[2]) Behrens, org. T. III, 64; Lehmann, Mol.-Physik II, 542.

z. B. um das 40fache, übertrifft. Ceroxydoxydulhydrat verhält sich dem Bichromat ähnlich[1]).

d) Behrens gibt noch eine Reihe von Krystallfällungen an, z. B. mit Platinchlorid, Mercurichlorid, Kaliumbichromat, Blutlaugensalz und Rhodanammon, man wird sie für gewöhnlich entbehren können.

Brucin[2]) krystallisiert in Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Strychnin lösen (z. B. in 320 T. Wasser gegen 6000 T. beim Strychnin); sie zeigen gerade Auslöschung und Additionsfarbe in der Längsrichtung. Brechungsindices: 1,66, 1,48 (Kley, l. c.). Zur Abscheidung empfiehlt sich Ammoniak, welches die charakteristischen Büschel in nicht zu konzentrierten Lösungen ziemlich sicher hervorruft. Konzentrierte Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält[3]), bewirkt, dass sich die Probe erst vorübergehend rot, dann orange färbt. Ebenso erzeugt Salpetersäure (1:1) eine rote, bezw. orange Färbung. Will man die Reaktion mit Zinnchlorür verwerten, so bringt man die mit Salpetersäure versetzte Probe zuerst am Wasserbad zur Trockene; hierauf wird auf den noch heissen Objektträger rasch eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür gebracht. Die eintretende Violettfärbung vergeht schnell. Die Krystallfällungen (mit Platinchlorid, Sublimat, Bichromat und Blutlaugensalz), welche Behrens anführt, geben nur bei reinen Lösungen einwandfreie Resultate. Man wird also, wenn irgend möglich, eine Trennung von Brucin und Strychnin anstreben. Sie ist z. B. mittels kalten, absoluten Alkohols möglich, welcher, wie erwähnt, Brucin aufnimmt.

Nicotin. a) Bildet eine farblose Flüssigkeit, die unangenehm, aber in reinem Zustand nicht nach Tabak riecht und an der Luft bald braun wird. Sie mischt sich mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln, reagiert alkalisch und raucht bei Annäherung eines in Salzsäure getauchten Glasstabes[4]). Konz. Kali fällt Tröpfchen aus der wässerigen Lösung.

---

[1]) Über eine weitere empfindliche Farbenreaktion vgl. Malaquin, Chem. Zentralbl. 1910, I, 577.

[2]) Behrens, org. T. III, S. 68.

[3]) Fresenius, qual. Anal. 589. Man mischt z. B. 6 Tropfen HNO_3 von 1,25 spez. Gew. mit 100 cm^3 Wasser und lässt 10 Tropfen dieser Säure zu 12 cm^3 konz. Schwefelsäure fliessen.

[4]) Soll diese Reaktion zum Gegenstande eines mikrochemischen Versuches gemacht werden, so benützt man z. B. die auf S. 117 erwähnte Kammer. Ein

b) Als charakteristisch führte Behrens[1]) ursprünglich namentlich das Bromoaurat an, später werden das Bromo- und Jodoplatinat empfohlen[2]). Wir möchten von diesen beiden dem ersteren den Vorzug geben, da das letztere, wie auch Behrens hervorhebt, nur aus sehr stark verdünnten Lösungen in deutlichen Krystallen erhalten werden kann.

c) Das Salicylat besitzt die Brechungsindices 1,635 und 1,545 (Bolland, l. c.).

XXXI. Harze.

Abietinsäure[3]) bildet Blättchen oder monokline Krystalle, welche sich in Alkohol und Äther auflösen. Die Lösung in Chloroform (+ wenig Essigsäureanhydrid) wird durch wenig konz. Schwefelsäure erst purpurrot, dann blau. Die Salze sind meist amorph. Über den Nachweis von Harzen mittels Alkannatinktur und Kupferacetat vergl. die Werke über botanische Mikrochemie.

XXXII. Glucoside[4]).

Amygdalin[5]). Rhombische Säulen (aus Wasser) unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, kaltes Wasser löst $^1/_{12}$, siedendes jede Menge. Emulsin (wässeriger Auszug von süssen Mandeln) zerlegt in Blausäure, Benzaldehyd und Glucose, ebenso Kochen mit verdünnter Salzsäure. Kaliumpermanganat bildet Benzoesäure. Konz. Schwefelsäure erzeugt eine carmoisinrote Färbung, die beim Eingiessen in Wasser verschwindet.

Tröpfchen 10%ige Salzsäure kommt auf den unteren Objektträger; ein Tröpfchen Nicotin auf den oberen bezw. auf ein Deckglas. Schickt man konzentriertes Bogenlicht von der Seite in die Kammer, so sind Spuren von „Rauch“ leicht sichtbar zu machen. Im Mikroskop ist eine prächtige „Ultra“-Erscheinung und lebhafte Brownsche Bewegung zu sehen. Bei Verwendung eines hohlgeschliffenen Objektträgers kann auch der Dunkelfeldkondensor benützt werden. Selbstverständlich gelingt der Versuch auch mit anderen flüchtigen Basen; wer ihn ausführt, wird über seine Schönheit ebenso erfreut sein, wie über das lange Anhalten der Erscheinung. Vgl. O. Lehmann, Z. f. Krystallogr. 10, 334, und namentlich H. Molisch, Z. f. w. Mikroskopie XXIV, 97.

[1]) Org. T. III, 51.

[2]) Z. anal. Chem. 48, 347.

[3]) Beilsteins Handb. II, 1435.

[4]) Richters Referat S. 230.

[5]) Beilsteins Handb. III, 569.

XXXIII. Eiweissarten.

Bei der ungeheuer grossen Zahl von Färbungs- und Fällungsreaktionen und dem Mangel an krystallisierten Erkennungsformen können wir nur eine sehr kleine Auswahl bringen [1]). Eine exakte Unterscheidung der makrochemisch dargestellten Proteinstoffe ist auf mikrochemischem Wege derzeit nicht möglich.

a) Jodlösung, z. B. Jodjodkalium, bringt an Proteinkörpern je nach der Konzentration gelbe bis braune Färbungen hervor, Albuminlösungen werden zunächst nicht gefällt, wohl aber auf Zusatz von Essigsäure. Eine sehr empfindliche Reaktion. Auch die übrigen sogen. Alkaloidreagenzien (s. S. 192) fällen Eiweisslösungen, nur Tannin soll als mikrochem. Reagens ausgeschieden werden [2]).

b) Konzentrierte Salpetersäure liefert eine gelbe Färbung („Xanthoproteinreaktion"); man dampft am Objektträger ab und betupft hierauf mit Ammoniak oder Lauge, wodurch die Färbung an Intensität gewinnt. Zahlreiche Harze, Alkaloide, auch Tyrosin u. v. a. zeigen ein ähnliches Verhalten.

c) Millons Reagens (s. S. 162) gibt in der Kälte eine ziegel- oder rosarote Färbung, welche beim Erwärmen intensiver wird. Empfindlich, aber nicht sehr charakteristisch.

d) Raspails Reagens, d. h. konz. Schwefelsäure und konz. Rohrzuckerlösung, welche gleichzeitig zugesetzt werden, färben Proteinstoffe rosenrot bis violett.

e) Kupfersulfat und Lauge geben eine violette Lösung („Biuretreaktion"). Man fügt zur gelösten oder gepulverten Probe zuerst überschüssige Lauge, darauf wenig sehr verdünnte Kupfervitriollösung und sorgt jedesmal für gute Durchmischung [3]).

f) Wird ein Proteinkörper erst 24 Stunden [4]) in die alkoholische Lösung eines Aldehyds gelegt und hierauf in ein Gemisch

[1]) Wir folgen wesentlich Zimmermann, Botan. Mikrotechnik (Tübingen 1892), S. 125, und verweisen weiters auf Ostwald, Ikonoskopische Studien Ber. d. Preuss. Akad. d. W. 1905, I, 167, Richter, Z. f. Mikroskopie 22 (1905), 242, Raciborski, Anzeiger d. Krakauer Akad. d. W. 1906, 553.

[2]) O. Richter, l. c. S. 243.

[3]) H. Meyer, Analyse usw. S. 846.

[4]) Diese Vorschrift bezieht sich auf Schnitte. Für gewöhnliche Proben genügt eine Viertelstunde und weniger. Auch kann man ebenso gut die fragliche Probe mit dem Suregemisch und einem Körnchen Vanillin usw. zusammenbringen.

gleicher Raumteile konz. Schwefelsäure und Wasser, welches ein wenig Ferrisulfat enthält, so färbt er sich. Die Färbung ist eine verschiedene, je nach der Natur des Aldehyds und der des Eiweisskörpers. Salicylaldehyd, Anisaldehyd und Vanillin bewirken z. B. bei Hühnereiweiss das Auftreten von rot, violett, bezw. blauviolett.

g) Man bringt das zu untersuchende Objekt zuerst eine Stunde lang in 0,1 %iges Ammoniak, hierauf für 12 Stunden in eine Lösung, welche 10 % gelbes Blutlaugensalz und 5 % Essigsäure enthält, wäscht mit kaltem Wasser und lässt schliesslich 12 Stunden in nicht zu verdünnter Eisenchloridlösung liegen. Eiweisshaltige Schnitte erscheinen an der betreffenden Stelle kräftig blau gefärbt.

h) Verdauungsversuch. Das Objekt (z. B. eine Fibrinflocke oder koaguliertes Hühnereiweiss) wird in 0,2 %ige Salzsäure gelegt, welcher man 1/8 Pepsin-Glycerin zusetzt. Man digeriert die Probe einige Stunden bei 40° C und sieht dann nach, ob der Eiweisskörper in Lösung gegangen ist. Wichtig ist es, den Kontrollversuch ohne Pepsin anzustellen.

i) Wilh. Ostwald[1]) empfiehlt zum Nachweis von Eiweiss (in Farbenmischungen) folgendes Färbeverfahren. Die Probe wird am Objektträger einige Minuten in Wasser liegen gelassen und dann herausgefischt. Nun dampft man, z. B. auf einem heissen Blech, ein und erhitzt einige Minuten lang soweit, dass das Eiweiss sicher koaguliert wird; schliesslich bringt man auf die Stelle, wo der Tropfen gewesen, eine starke Lösung von Säuregrün oder Jodeosin. Nach einigen Augenblicken wird ausgewaschen und geprüft. Man kann auf diese Weise 0,005 bis 0,01 μg Eiweiss entdecken. Leim und Casein verhalten sich dem Farbstoff gegenüber analog.

---

[1]) l. c.

Anhang.

I. Einige Winke über die Herstellung von Dauerpräparaten [1]).

Wenn auch ein frisch hergestelltes Vergleichspräparat jedem anderen vorzuziehen ist, so wird man in einzelnen Fällen doch gerne Dauerpräparate zur Verfügung haben. Ihre Herstellung kann z. B. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders wünschenswert sein. Auch zu Projektions- und anderen Unterrichtszwecken ist eine kleine Sammlung nützlich. Man soll dabei aber weniger Wert auf Schaustücke legen, welche unter Anwendung aller möglichen Kunstgriffe gewonnen worden sind, als vielmehr auf Präparate, die die Formen und die Anordnungen zeigen welchen man bei der Analyse begegnet.

1. In vielen Fällen wird es genügen, den Probetropfen in einfacher Art vor dem Eindunsten zu schützen, was in verschiedener Weise möglich ist. Man legt z. B. ein Deckglas auf, saugt den etwa heraustretenden Überschuss an Flüssigkeit mittels Filtrier papier möglichst vollkommen ab und verschliesst den Rand mit Vaselin. Hierzu dient ein Draht von folgender Form, welcher

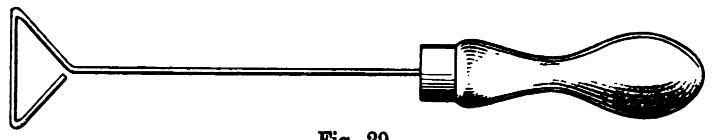


Fig. 29.

heiss in das Verschlussmittel eingesenkt wird. Präparate, welche man photographieren will, können in solcher Weise für die hierzu notwendige Zeit vollkommen ausreichend konserviert werden [2]).

[1]) Vgl. hierüber namentlich H. Behrens, mikrochem. Technik, Hamburg und Leipzig, 1900.

[2]) Über Mikrophotographie vgl. z. B. F. Fuhrmann, Leitfaden der Mikrophotographie (Jena, 1909).

Eine andere Methode, derartige „Halbdauerpräparate“ herzustellen, setzt voraus, dass man einen sehr kleinen Tropfen einzuschliessen habe, wie er z. B. erhalten wird, wenn man den grössten Teil der Probe mittels Filtrierpapier wegsaugt. Man bringt ein Tröpfchen Canadabalsam [1]) oder Canadabalsam-Xylolmischung oder Dammarlack auf das Deckglas und lässt es auf die Probe fallen. Das Verfahren ist selbstverständlich nicht anwendbar, wenn das Verschlussmittel auf das Präparat einwirkt; so kann z. B. Kaliumkupferbleinitrit nicht in Canadabalsam aufbewahrt werden, weil es darin löslich ist.

Eine dritte brutale Methode besteht darin, dass man den Tropfen ebenfalls ohne weitere Behandlung mit einem kleinen Deckglas bedeckt, den Überschuss an Flüssigkeit mittels Fliesspapier gut entfernt und nun ein grosses Deckglas darauf fallen lässt, auf welchem sich ein grosser Tropfen des Verschlussmittels (s. o.) befindet; vergl. die Fig. 30.

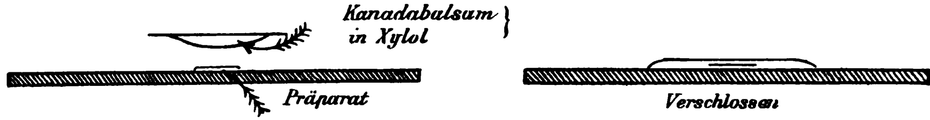


Fig. 30.

Für einigermassen weitergehende Anforderungen in bezug auf Schönheit und Haltbarkeit wird man etwa eine der folgenden Methoden benutzen; als beiläufige Richtschnur sei vorausgeschickt, dass farblose Krystalle, zumal wenn sie projiziert werden sollen, besser trocken aufbewahrt werden, während man farbige gern in Balsam einschliesst.

2. Trockenpräparate. Ohne jede weitere Behandlung können Sublimate und ähnliche Krystallisationen, z. B. der Rückstand einer Gipslösung oder dergl. verschlossen werden, sobald man sich durch mikroskopische Prüfung von ihrer Eignung überzeugt hat. Man stanzt sich mit Hilfe passender Locheisen Ringe von Schreibpapier aus, welche in grösserer Zahl vorrätig gehalten werden. Sie haben aussen denselben oder einen etwas kleineren Durchmesser als die (runden) Deckgläschen, innen einen um 2—3 mm kleineren. Zum Gebrauch zieht man den Ring durch

[1]) Es empfiehlt sich hierzu namentlich der in Tuben in den Handel gebrachte Balsam.

Wasser, presst ihn zwischen Fliesspapier, bestreicht mit flüssigem Leim (z. B. Wiesein, s. S. 158 Anm.) und entfernt den Überschuss des letzteren etwa durch Pressen zwischen zwei Objektträgern. Hierauf legt man den Ring mittels der Pinzette um das Präparat herum, ein sauberes Deckgläschen darauf und beschwert durch 1/4 Stunde mit einem 200 Grammgewicht.

Krystallfällungen müssen, wenn sie trocken aufbewahrt werden sollen, in der Regel von der Mutterlauge getrennt und gewaschen werden. Wie dies zu geschehen hat, dafür sind kaum Vorschriften zu geben, welche für jeden Fall passen. Häufig wird es genügen, die Mutterlauge zuerst mit einem zugespitzten Papierstreifen abzusaugen. Dabei ist darauf zu achten, dass das Präparat möglichst wenig durch Fasern verunreinigt werde. Gehärtetes Filtrierpapier entspricht dieser Anforderung gut, hat aber geringere Saugwirkung als gewöhnliches dickes Filtrierpapier oder Saugkarton, die man zumal bei dickflüssigen Mutterlaugen vorziehen wird. Hierauf bringt man einen Tropfen Waschflüssigkeit auf den Krystallbrei, saugt wieder ab usw. Ob zum Waschen Wasser oder 50prozentiger Weingeist oder eine andere Flüssigkeit vorzuziehen ist, richtet sich nach dem speziellen Fall; oft ist es zweckmässig, einmal mit Wasser und darnach ein oder zweimal mit verdünntem Weingeist zu waschen. Nach dem letzten Absaugen wird trocknen gelassen und unter eine Präparierlupe oder ein binokulares Mikroskop gebracht. Daselbst werden die Verunreinigungen mittels einer Nadel entfernt, hierauf wird das Präparat event. nochmals sorgfältig unter dem Mikroskop durchmustert und endlich mittels Papierring und Deckglas verschlossen.

3. Balsampräparate. Die Vorbereitung der in Balsam einzuschliessenden Präparate geschieht in der zuletzt angegebenen Weise, d. h. durch Waschen und Trocknen. Die Einbettung selbst bewerkstelligt man so, dass man auf das getrocknete Objekt zuerst einen Tropfen Benzol oder Chloroform bringt, damit das Präparat möglichst blasenfrei ausfalle. Hierauf wird ein Tröpfchen Balsam zugefügt und nun, falls dies angängig ist, durch einige Stunden auf 70—80° erhitzt (Trockenschrank), damit das Harz erhärte. Darnach wird ein Tropfen Balsam auf ein Deckgläschen gebracht und dieses auf das Präparat fallen gelassen. Präparate, welche nicht erhitzt werden dürfen, bleiben vor dem Verschliessen an staubgeschützter Stelle (Glasglocke) 24—48 Stunden liegen.

Bei farblosen Objekten ist es wichtig, dass ihr Brechungsexponent dem des Einbettungsmittels nicht allzu nahe stehe. Man wird deshalb z. B. Krystalle, welche in Canadabalsam (n = 1,54) zu sehr verblassen, in Metastyrol (n = 1,58) einbetten. Auch eine Lösung von Dammarharz (n = 1,50) wird von Behrens empfohlen. Alle diese Harze können in Benzol aufgelöst, Canadabalsam kann auch ohne weitere Behandlung benutzt werden. Die Lösung des Dammarharzes ist durch Extraktion am Rückflusskühler und Filtrieren des Extraktes zu bereiten.

Das verschlossene Präparat kann noch mit einem Lackring versehen werden. Man bringt es zu diesem Zweck auf ein Drehscheibchen, zentriert, taucht einen kleinen Pinsel in schwarzen „Maskenlack" und verfertigt den Ring möglichst in einem Zuge. Durch die Anbringung des Lackringes wird zunächst bei Trockenpräparaten ein absolut staubdichter Verschluss, bei Balsampräparaten ein sichereres Haften des Deckglases zumal in jenen Fällen erzielt, in welchen das Einschlussmittel nicht erhitzt worden ist. Ausserdem erhalten die Präparate ein gefälliges Aussehen.

Dass die Präparate schliesslich gesäubert und mit Schildchen versehen werden, versteht sich von selbst.

II. Liste der Reagenzien und Übungspräparate.

Vorbemerkung. Die für quantitative Bestimmungen erforderlichen, z. B. Normallösungen usw. sind nicht besonders hervorgehoben. — Ein beigefügtes Verhältnis bedeutet die Konzentration der wässerigen Lösung. Wo es fehlt, ist die reine, wenn angängig, gepulverte Substanz gemeint. — Alle Salze sind bei dem darin enthaltenen Metall zu suchen. Ist der Name des Säurerestes eingeklammert, so bedeutet dies, dass man sich wesentlich mit einem beliebigen Salz des betr. Metalls behelfen kann. Zu Übungszwecken ist es bequem, sich von den in Betracht kommenden Ionen etwa einperzentige Lösungen vorrätig zu halten. Die in jedem chemischen Laboratorium vorrätigen Lösungen von Soda, Ätznatron usw. sind zumeist nicht besonders aufgeführt. Bei den organ. Verbindungen sind nur einzelne Repräsentanten als Übungspräparate ausgewählt. Der Umfang der Liste wird wohl nicht erschrecken, wenn man erstens bedenkt, dass es sich um Präparate handelt, die mindestens zum grössten Teil in jeder Sammlung vorhanden sind und zweitens, dass man — von wenigen Proben abgesehen — mit z. B. einem Dezigramm jahrelang auskommt. Je nach seinen speziellen Wünschen wird der Einzelne natürlich überdies manches entbehren können.

Acetaldehyd
Acenaphten
Aceton
Acetophenon
Acridin
Alkohol (Äthyl-), absol. u. gewöhnl.
Allylsenföl
Aluminiumnitrat
Ameisensäure
Amidoessigsäure
Ammoniak
Ammoniumacetat
Ammoniumcarbonat
Ammoniumchlorid
Ammoniumfluorid
Ammoniumfluorosilicat
Ammoniummolybdat
Ammoniumoxalat
Ammoniumrhodanid
Ammoniumsulfat
Amylalkohol
Anilin
o-Anisidin
Anisöl
Anthracen
Anthrachinon
Anthrapurpurin
Arsensäure
Artentribromid
Arsentrioxyd
Äther (Äthyl-)
Äthylamin, salzs.
Äthylenbromid
Azoxyanisol
Azoxybenzoesäureäthylester

Bariumchlorid
Bariumhydroxyd, kalt ges. Lösg.
Bariumjodid
Bariumnitrat
Benzaldehyd (Bittermandelöl)
Benzamid
Benzidin, salzs.
p-Benzochinon
Benzoesäure
Benzol
Benzolsulfochlorid
Benzotrichlorid
Bismarckbraun
Bleiacetat
Bleichlorid
Bleiessig
Bleinitrat
Bleioxyd
Bleisuperoxyd
Borax
Brechweinstein
Brenzkatechin
Brenztraubensäure
Brom
Bromoform
Bromwasser
p-Bromtoluol
Buchenkernöl

Cadmiumborowolframat
Cadmiumsulfat
Cajeputöl
Calciumacetat
Calciumcarbonat
Calciumchlorid
Calciumfluorid (Flussspat)
Calciumhydroxyd
Carbazol
Cäsiumchlorid
Cäsiumchlorid + Spur Cäsiumalaun (s. S. 98)
Ceronitrat
Chinaldin
Chinin(sulfat)
Chinolin
Chloralhydrat
Chloranil
Chloroform
Chlorwasser
Chrom(alaun)
Chromsäureanhydrid
Chromsäuremischung (S. 127)
Chrysamminsäure
Cinchonamin
Citronensäure
Cumarin
Curcumapulver
— leinen
Cymol

Dammarlack
p-Diazobenzolsulfosäure
Dimethylanilin
Dimethylglyoxim
α-Dinitrophenanthrenchinon
Diphenyl (Krystalle)
Diphenylamin

Eisen (draht)
Eisenchlorid
Eisenoxydulsulfat
Eisenoxydsulfat
Eisessig

Fehling'sche Lösung
Fluorwasserstoff
Fuchsin
Furfurol

Glukose
Glycerin
Glyceringelatine
Goldchlorid
Guanidin(carbonat)
Gummilösung

Harnsäure
Harnstoff
Heptan
Hexan
Hühnereiweiss
Hydrochinon

Indigblau
Isatin

Jod
Jodeosin
Jodjodkaliumlösung (1 : 1 : 10)
Jodoform

Kaffein
Kaliumbichromat
Kaliumchlorat
Kaliumchlorid
Kaliumchromat
Kaliumcyanid
Kaliumferricyanid
Kaliumferrocyanid
Kaliumhydrosulfat
Kaliumhydroxyd
Kaliumjodid
Kaliumnitrit
Kaliumpermanganat
Kaliumsulfat
Kanadabalsam
Kanadabalsam i. Xylol
Kieselsäure, gefällt
Kobaltacetat
Kobaltnitrat
Kreosot
Kupfer(blech)
Kupferacetat
Kupferhydroxyd
Kupfersulfat

Lackmus
— papier
— seide
Luteokobaltchlorid

Magnesium
Magnesiumacetat
Malachitgrün
Manganchlorür
Mannose
Maskenlack, schwarz
Mellithsäure
Metastyrol
Methylalkohol
Methylamin, salzs.
Methylenblau
Methylenjodid
Milchsäure (Gährungs-)
Monobrombenzol
α-Monobromnaphtalin
Monobromphenol
Monochlorbenzol
Monojodbenzol
Morphin

Naphtionsäure
α-Naphtochinon
α-Naphtol
β-Naphtol
α-Naphtylamin
β-Naphtylamin
Natrium
Natriumacetat
Natriumamalgam
Natriumbicarbonat
Natriumbisulfit
Natriumbromid
Natriumcarbonat
Natriumchlorid
Natriumhydroxyd
Natriumhypochloritlösung
Natriumjodid
Natriumnitrit
Natriumnitrat
Natrium, Nitroprussid-
Natriumphosphat
Natriumsulfid
Natriumtartrat
Natriumthiosulfat
Natronkalk
Nelkenöl
Neodym(nitrat)
Nickelacetat
o-Nitrobenzaldehyd
Nitrobenzol
Nitron
p-Nitrophenylhydrazin
Nitroso-β-Naphtol

Olivenöl
Oxalsäure

Palladiumchlorür
Patentblau
Pepsinglycerin
Petroläther
Phenanthren
— chinon
Phenol
m-Phenylendiamin, salzs.
o-Phenylendiamin, salzs.
Phenylhydrazin (Base)
— salzs.
Phenylsulfid
Phloroglucin
Phosphormolybdänsäure
o-Phtalsäure
Phtalsäureanhydrid
Picolinsäure
Pikrinsäure
Pikrolonsäure
Platinchlorid (Platinchlorwasserstoffsäure)
Pseudokumol
Pyridin
Pyrogallol
Pyrrol

Quecksilberchlorid
Quecksilberjodid
Quecksilberoxyd
Quecksilberoxydulnitrat

Reagens von: Denigès
— — Fehling
— — C. Liebermann
— — Millon
— — Nessler
Resorcin
Rizinusöl
Rohrzucker
Rubidiumchlorid

Safranin
Salicylaldehyd
Salicylsäure
Salpetersäure
— 1:10
— rauchende
Salzsäure, konz.
— 1:10
Schafwolle
Schiesswolle
Schwefelammonium
Schwefelkohlenstoff
Schwefelsäure
— 1:10

Schwefelsäure, rauchende
Schwefelwasserstoffwasser
Seide (gereinigte Rohseide)
Semicarbazid, salzs.
Silberjodid
Silberchlorid
Silbernitrat
Silberoxyd
Silicowolframsäure
Sulfanilsäure
Sulfoharnstoff
Stärke
Strontiumacetat
Strychnin

Tannin
Tetrachlorkohlenstoff
Thallonitrat
Toluol
o-Toluidin
p-Toluidin
Triphenylmethan

Überchlorsäure (40 %)
Uranylacetat
Uranylammonacetat
Urethan (Äthyl-)

Wasser, destill.
Weinsäure
Wiesein (Klebemittel)
Wismutnitrat

Xylol

Zedernöl
Zimtsäure
Zink (Blech u. Staub)
Zinkchlorid
Zinkoxyd
Zinn (reines Stanniol)
Zinnchlorür
Zinntetrajodid

Alphabetisches Sachregister.



